



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



Gordana Pucar Milidrag

**Primena modifikovanog bentonita kao
katalizatora u Fenton i foto-Fenton procesu
uklanjanja tekstilne reaktivne boje**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2019. godina

Disertacija je rezultat istraživanja sprovedenih na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu.

Zahvalnost pre svega želim da uputim svom mentoru prof. dr Mileni Bečelić-Tomin na nesebičnoj pomoći i podršci tokom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se članovima komisije, svojim kolegama i svima onima koji su na bilo koji način doprineli stvaranju ovog rada.

Veliku zahvalnost dugujem svojim prijateljima i porodici, posebno mojima Nadi, Vasi, Lazi i naravno Milici, koji su učinili izradu ovog rada lakšom i lepšom.

Goca

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	3
2.1. Tekstilna industrija	3
2.1.1. Osnovni procesi u tekstilnoj industriji	3
2.1.2. Oslobađanje zagađujućih materija, pregled otpadnih tokova	5
2.2. Klasifikacija, struktura boja i njihov uticaj na životnu sredinu	6
2.3. Unapređeni procesi oksidacije (AOP)	12
2.3.1. Fenton proces	13
2.3.1.1. Homogeni i heterogeni Fenton proces	18
2.3.2. Foto-Fenton proces	20
2.3.2.1. Solarno zračenje	25
2.3.2.2. Solarno zračenje na Zemlji	28
2.3.2.3. Sunčevo zračenje u Srbiji	29
2.3.2.4 Solarni reaktori	31
2.3.2.5. Parabolični kolektor (PTC)	33
2.3.2.6. Dizajn i operacije PTC	35
2.3.3. Optimalni uslovi Fenton i foto-Fenton procesa	38
2.3.3.1. Analiza odzivne površine	46
2.4. Karakteristike, struktura glina i primena modifikovanih glina kao katalizatora u tretmanu otpadnih voda	47
2.4.1. Karakteristike efikasnog katalizatora	47
2.4.2. Karakteristike i strukture gline kao potencijalnog katalizatora	49
2.4.2.1. Bentonit	51
2.4.2.2. Bubrenje bentonita	54
2.4.2.3. Proces pilarenja	55
3. EKSPERIMENTALNI DEO	57
3.1. Plan eksperimenta	57
3.2. Metode pripreme katalizatora	58
3.3. Solarni reaktor	59
3.4. Procedura eksperimenta	60
3.5. Dizajn eksperimenta primenom Design-Expert Software	62

3.6. Materijali i hemikalije	62
3.7. Analitičke metode	63
4. REZULTATI I DISKUSIJA	65
4.1. Aktivnost i stabilnost katalizatora u zavisnosti od uslova pripreme	65
4.2. Karakterizacija katalizatora	70
4.2.1. Adsorptivno-desorptivna analiza uz upotrebu azota (BET)	70
4.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	71
4.2.3. Energetska disperzija x zraka (EDX)	72
4.2.4. Infarcvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR)	74
4.3. Uticaj procesnih parametara na obezbojavanje sintetičkog rastvora boje RR120 i utvrđivanje stabilnosti katalizatora	76
4.3.1. Efekat optimizacije pH vrednosti	76
4.3.1.1. Efikasnost obezbojavanja	76
4.3.1.2. Stabilnost katalizatora izražena preko sadržaja izluženog gvožđa	78
4.3.2. Efekat optimizacije inicijalne koncentracije H ₂ O ₂	79
4.3.2.1. Efikasnost obezbojavanja	79
4.3.2.2. Stabilnost katalizatora izražena preko sadržaja izluženog gvožđa	81
4.3.3. Efekat optimizacije doze katalizatora	82
4.3.3.1. Efikasnost obezbojavanja	82
4.3.3.2. Stabilnost katalizatora izražena preko sadržaja izluženog gvožđa	84
4.3.4. Efekat koncentracije boje	85
4.3.4.1. Efikasnost obezbojavanja	85
4.3.4.2. Stabilnost katalizatora izražena preko sadržaja izluženog gvožđa	86
4.3.4.3. Uticaj odnosa koncentracije vodonik-peroksida i doze katalizatora na efikasnost obezbojavanja	87
4.3.4.4. Optimalni uslovi Fenton i foto-Fenton procesa	88
4.4. Efikasnost obezbojavanja i stabilnost katalizatora tokom reakcionog vremena odvijanja primenjenih procesa	88
4.4.1. Kinetika obezbojavanja sintetičkog rastvora boje RR120	88
4.4.2. Stabilnost CuOFeB i AlFeB katalizatora	92
4.5. Optimizacija procesa primenom Design Expert software	92
4.6. Određivanje kapaciteta generisanja hidroksilnih radikala (RSC)	95
4.7. Određivanje stepena mineralizacije i identifikacija degradacionih produkata sintetičkog rastvora boje RR120	97
4.7.1. Određivanje stepena mineralizacije RR120	97

4.7.2. Degradacioni produkti	98
4.8. Primena foto-Fenton procesa na realnom efluentu	101
5. ZAKLJUČAK	104
6. LITERATURA	107

1. UVOD

Tekstilna industrija predstavlja jedan od najdužih i najkomplikovanijih industrijskih lanaca u prerađivačkoj industriji. To je fragmentiran i heterogen sektor kojim dominiraju, na prvom mestu, mala i srednja preduzeća.

Tekstilna industrija je vodeća industrija u mnogim zemljama, uključujući Kinu, Singapur, Tursku i Bangladeš. U Evropskoj Uniji, Italija je vodeći proizvođač, daleko ispred Nemačke, Francuske i Španije. Ove zemlje zajedno čine preko 80% industrije tekstila i odeće u EU.

Proizvodnja tekstila i odeće u Srbiji ima dugu istoriju. Posmatrajući sa aspekta geografske raspoređenosti, u severnim delovima zemlje, opština Ada prepoznatljiva je po proizvodnji trikotažnih proizvoda, u centralnim delovima, na prvom mestu u Beogradu, locirani su proizvođači gotovih tekstilnih proizvoda, opština Arilje u zapadnom delu Srbije ima oko 100 preduzeća koji posluju u okviru ovog sektora i južni deo zemlje poznat je po proizvođačima pamuka i sintetičkih prediva među kojima je Novi Pazar najpoznatiji po proizvodnji džinsa i sportske odeće.

Tekstilna industrija svrstava se u grupu najvećih zagađivača životne sredine jer tokom svojih procesa proizvodi velike količine otpadne obojene vode. Pored boje, ove vode sadrže i mnoge druge štetne materije. Zaostala boja važan je faktor kada se radi o ispravnosti otpadne vode pre njenog ispuštanja u otpadne tokove. Osim estetskog problema, najveća briga u pogledu boja jeste njihova apsorpcija i refleksija sunčeve svetlosti, što dovodi do ometanja procesa fotosinteze u vodenom ekosistemu i ima za posledicu porast bakterija i poremećaj ekološke ravnoteže.

Boje mogu da prouzrokuju probleme na više načina: mogu imati akutne i/ili hronične efekte na organizme u zavisnosti od vremena izloženosti, kao i koncentracije boje. Takođe, odlikuje ih izuzetna stabilnost na uticaj sunčeve svetlosti, kao i oksidacionih agenasa. Štaviše, mnoge sintetičke boje se klasifikuju kao toksične, ne samo u dodiru sa kožom, nego i u dodiru sa biljnim i životinjskim svetom u recipijentu. One ispoljavaju kancerogena, mutagena i teratogena svojstva na živi svet i upravo zbog toga su nepoželjne u životnoj sredini.

Stoga, otpadna voda tekstilne industrije bila je fokus brojnih studija u protekloj deceniji. Nažalost, uobičajeni tretmani (koagulacija, flokulacija, adsorpcija itd.) u nekim slučajevima ne mogu postići odgovarajući kvalitet otpadnih voda pre ispuštanja u recipijent i za posledicu mogu imati formiranje sekundarnih zagađujućih materija. Zbog toga su razvijeni unapređeni procesi oksidacije (AOP) koji predstavljaju dobar metod za uklanjanje različitih vrsta specifičnih zagađujućih materija iz vode. Jedan od najčešće korišćenih AOP-sa za prečišćavanje otpadnih voda je Fenton proces koji se zasniva na generisanju hidroksilnih radikala ($\bullet\text{OH}$) tokom reakcije između vodonik-peroksida (H_2O_2) i soli rastvora gvožđa ili čvrstog katalizatora sa različitim vrstama gvožđa. Primena ove tehnike potpomognuta različitim izvorima zračenja, u literaturi poznatoj kao foto-Fenton proces, smatra se dobrim izborom u uklanjanju kontaminanata iz otpadnih voda, jer dovodi do dodatnog generisanja $\bullet\text{OH}$ radikala pomoću reakcija fotoredukcije gvožđa Fe^{3+} do Fe^{2+} i fotolize vodonik-peroksida pri manjim talasnim dužinama. Takođe, korišćenje sunčeve svetlosti kao obnovljivog izvora energije svakako je obećavajuća tehnika sa aspekta uštede troškova i zaštite životne sredine.

Danas u solarnom foto-Fenton procesu kao izvor gvožđa sve veću primenu nalaze i fotosenzitivni (ferioksalatni) kompleksi, koji imaju sposobnosti da prošire upotrebu solarnog spektra do 450 nm, omogućavajući dodatni benefit sunčevog zračenja.

Nedavno, većina istraživača je koristila katalizatore sa magnetnim osobinama usled jednostavnog odvajanja nakon procesa tretmana otpadne vode. Međutim, izučavanje katalizatora, koji bi omogućio visoku aktivnost prema oksidaciji toksičnih organskih zagađujućih materija, kao što su boje, pri blizu neutralnim pH vrednostima i korištenjem solarnog zračenja kao obnovljivog izvora energije, postao je glavni cilj mnogih naučnih istraživanja koja se fokusiraju na oblast prečišćavanja otpadnih voda. Stoga, istraživanja su usmerena u cilju pronalazjenja efikasnog, stabilnog katalizatora koji se može lako ukloniti kao i razvijanje procesa čijom se primenom postiže visoka efikasnost pri blagim uslovima reakcije. Jedan od obećavajućih katalizatora pri oksidaciji

organskih zagađujućih materija je modifikovana glina usled karakteristika kao što su visoka otpornost materijala, stabilnost, mikroporoznost i velika specifična površina. Takođe, katalizatori koji se mogu primeniti za oksidaciju organskih zagađujućih materija su organski ligandi na pilarenim metal bentonitima, kao i interkalacija gline takozvanim Keggin tipom metal-supstituisanog Al_{13}^{7+} katjona.

Cilj ovog rada bio je ispitivanje mogućnosti primene modifikovanog bentonita kao katalizatora (ferioksalat i Al, Fe-bentonit katalizatori) u Fenton i foto-Fenton procesu uklanjanja tekstilne reaktivne boje Reactive Red 120.

Do sada su objavljene studije primene heterogenog Fenton procesa sa različitim koncentracijama gvožđa u katalizatorima i sa kompleksom ferioksalata, međutim, njihovo poređenje u smislu efikasnosti obezbojavanja nije istraženo, što je bio jedan od fokusa istraživanja u ovom radu.

Osim toga, potencijal sunčeve energije predstavlja 16,7% od ukupno iskoristivog potencijala obnovljivih izvora energije u Srbiji, dok je prosečno sunčevo zračenje u Srbiji oko 40% više od evropskog proseka, čineći ga vrlo zanimljivim za primenu u ovom tipu tretmana.

U cilju što boljeg iskorišćenja sunčevog zračenja i unapređenja fotokatalitičkih performansi procesa primenjen je parabolični koncentrišući reaktor, koji je za ovu vrstu procesa prvi put upotrebljavan. Proučavano je u kojoj meri je solarna fotokataliza značajan segment tehnike za tretman otpadnih voda tokom degradacije perzistentnih jedinjenja, kao što je organska azo boja. Takođe, utvrđen je i potencijal fotolize vodonik-peroksida za obezbojavanjem sintetičkog rastvora date boje.

Istraživanje u ovoj tezi vršeno je u sledećim fazama:

- Prva faza imala je za cilj sintezu materijala primenom različitih metoda pripreme i konstrukciju solarnog paraboličnog reaktora, koji će se koristiti u Fenton i foto-Fenton procesima degradacije boje Reactive Red 120.
- Druga faza je podrazumevala karakterizaciju novosintetisanih materijala i optimizaciju procesa fotokatalize primenom Fenton i foto-Fenton procesa i određivanje postignutih efikasnosti primenjenih procesa. Takođe, vršeno je određivanje stepena mineralizacije i identifikacija degradacionih produkata nakon procesa degradacije tekstilne boje Reactive Red 120, kao i primena foto-Fenton procesa na realnom efluentu.

2. OPŠTI DEO

2.1. Tekstilna industrija

Sa porastom potražnje tekstilnih proizvoda došlo je do ubrzanog rasta tekstilne proizvodnje. Prema statistici Svetske trgovinske organizacije globalna tekstilna proizvodnja bila je oko 140,84 miliona tona u 2012. godini, sa porastom od 25,7% u poređenju sa 2008. godinom (*Zhu and Zhu, 2012*). Stoga se očekuje da će u bliskoj budućnosti stopa rasta globalne tekstilne proizvodnje biti oko 6,5% (*Xu and Jiang, 2009*).

Tekstilna industrija predstavlja jedan od najdužih i najkomplikovanijih industrijskih lanaca u prerađivačkoj industriji. To je fragmentiran i heterogen sektor kojim dominiraju, na prvom mestu, mala i srednja preduzeća (*Maletić et al., 2017*).

Tekstilna industrija je vodeća industrija u mnogim zemljama, uključujući Kinu, Singapur, Tursku i Bangladeš. U Evropskoj Uniji, Italija je vodeći proizvođač, daleko ispred Nemačke, Francuske i Španije (datim redom). Ove zemlje zajedno čine preko 80% industrije tekstila i odeće u EU. Svakako da ovaj sektor predstavlja važan deo evropske prerađivačke industrije i ima ključnu ulogu u ekonomiji i socijalnoj dobrobiti u mnogim regionima Evrope. Prema podacima iz 2013. godine, bilo je 185000 preduzeća koji su zapošljavali 1,7 miliona ljudi i generisali promet od 166 milijardi eura (*Maletić et al., 2017*).

Proizvodnja tekstila i odeće u Srbiji ima dugu istoriju. Posmatrajući sa aspekta geografske raspoređenosti, u severnim delovima zemlje, opština Ada prepoznatljiva je po proizvodnji trikotažnih proizvoda, u centralnim delovima, na prvom mestu u Beogradu, locirani su proizvođači gotovih tekstilnih proizvoda, opština Arilje u zapadnom delu Srbije ima oko 100 preduzeća koji posluju u okviru ovog sektora i južni deo zemlje poznat je po proizvođačima pamuka i sintetičkih prediva među kojima je Novi Pazar najpoznatiji po proizvodnji džinsa i sportske odeće. Srbija je proizvođač odeće za najveće tekstilne kompanije Zapadne Evrope kao što su „Benetton“, „Calzedonia“, „Golden Lady“, „Pompea“. Ove kompanije imaju sekundarne proizvodne pogone za proizvodnju visokokvalitetne odeće u Srbiji (*Maletić et al., 2017*).

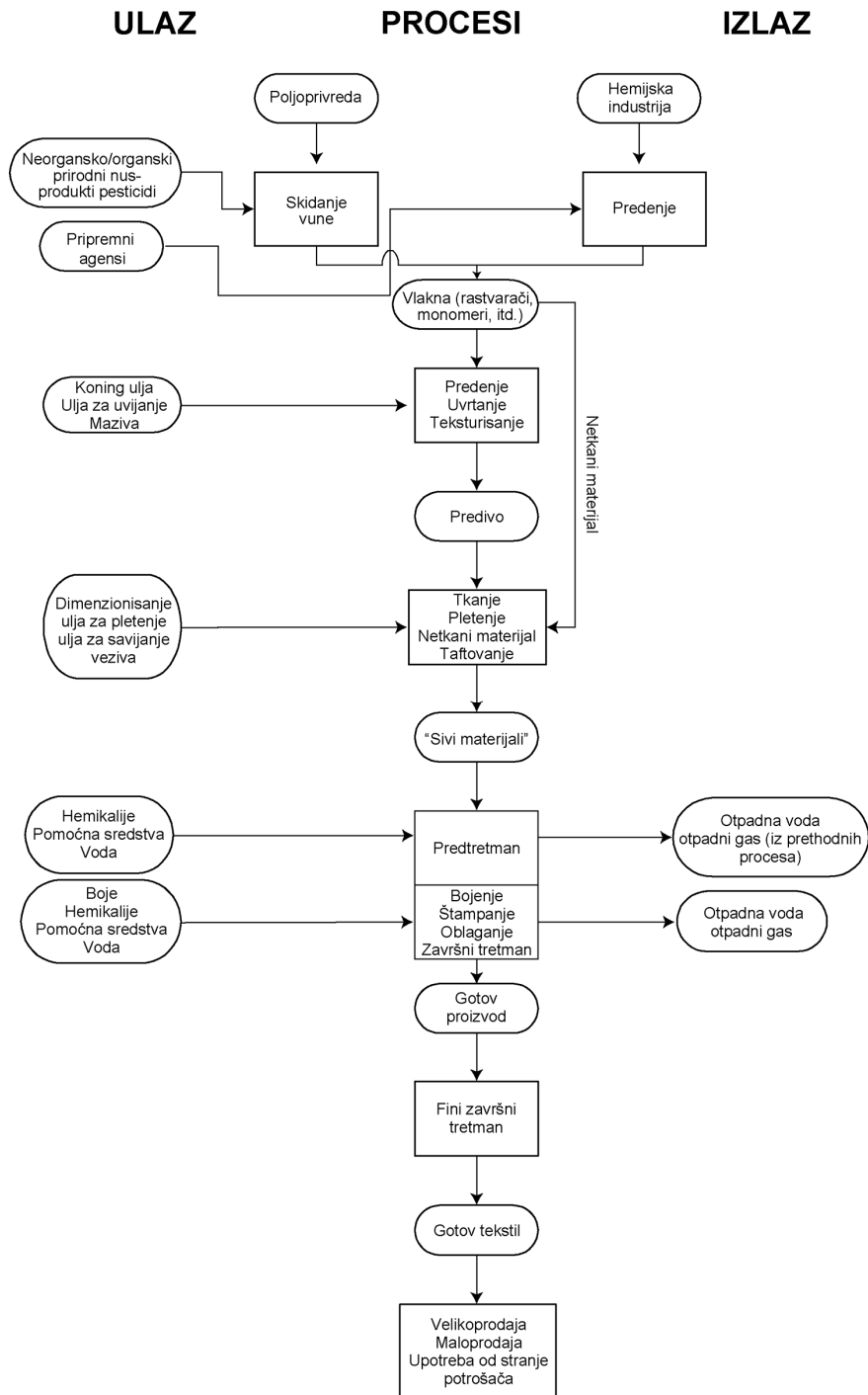
Lanac tekstila i odeće se sastoji od velikog broja podsektora koji pokrivaju ceo proizvodni ciklus, od proizvodnje sirovina (vlakana) do poluobrađenih materijala (prediva, tkane i pletene tkanine zajedno sa njihovim procesima dorade) i finalnih proizvoda namenjenih potrošačima (tepisi, kućni tekstil, odeća, tekstil za industrijsku upotrebu).

U tekstilne proizvode spadaju sva vlakna kojima je tehničkim obrađivanjem dat nov oblik u vidu prediva, tkanine ili pletenih predmeta. Njihova vlaknasta supstanca je izložena, u toku same prerade, značajnim promenama. Sva tekstilna vlakna se, u užem smislu, dele na prirodna (životinjskog ili biljnog porekla) i sintetička vlakna (*Maletić et al., 2017*).

2.1.1. Osnovni procesi u tekstilnoj industriji

Proizvodnja tekstila pruža čitav niz mogućnosti primene različitih procesa. Na slici 1 je prikazana pojednostavljena „ulazno-izlazna“ šema duž lanca proizvodnje tekstila.

Životni ciklus tekstila počinje od prirodnih vlakana ili proizvodnjom sintetičkih vlakana, koji prati proizvodnja prediva iz datih vlakana. Tkanine se od datih prediva/vlakana izrađuju primenom različitih tehnologija (tkanje, pletenje, tehnologije bez tkanja, itd.). Ovaj korak prate završni procesi kao što su predtretman, bojenje, štampanje i dorada. Pojedini tekstili su dodatno prevučeni ili laminirani. Ovi procesni koraci nisu uvek postavljeni istim redosledom. Bojenje se npr. može vršiti na vlaknima, predivima, tkaninama i gotovom tekstilu. Pre prodaje, vrši se kao poslednji korak sečenje, šivenje, dodavanje različitih elemenata koji čine završni proizvod. Nakon upotrebe, tekstil se može reciklirati tj. ponovo koristiti u preradi vlakana ili preradi koja ne podrazumeva tkanje (*Maletić et al., 2017*).



Slika 1. Životni ciklus tekstila (Maletić et al., 2017)

2.1.2. Oslobođanje zagađujućih materija, pregled otpadnih tokova

Obradom tekstila generišu se brojni otpadni tokovi, uključujući otpadne vode, emisije u vazduh, čvrst otpad i opasan otpad. Priroda otpadnih tokova zavisi od postrojenja, procesa i tehnologija, vrste vlakana i hemikalija koje se koriste.

Većina hemikalija i pomoćnih sredstava, posmatrajući ceo životni ciklus proizvoda, ispušta se kroz otpadne vode u životnu sredinu. Svakako, emisija u vazduh je takođe zastupljena ali manje značajna u odnosu na emitovanje zagađujućih materija kroz otpadne vode (20 - 100 g organskog ugljenika/kg tekstila se emituje otpadnim vodama što je 15 - 250 puta više od emisije u vazduh) (Maletić et al., 2017).

Oslobođanje u toku završne obrade

Pojedine hemikalije i pomoćna sredstva koriste se samo za bolje procesiranje u završnoj obradi tekstila (npr. agensi za nivelisanje, soli, kompleksirajući agensi, deterdženti). Ove supstance se skoro 100% nalaze u vodenim tokovima. Ostale hemikalije i sredstva se fizičkim/hemijskim putem fiksiraju na vlaknima. Samo mala količina ovih supstanci se nalazi u efluentu ili izlaznom gasu. Ostale supstance (npr. reaktivne boje, agensi za umrežavanje) reaguju tokom bojenja/završne obrade. Nusprodukti reakcija (npr. hidrolizati boja, formaldehid, amonijak) mogu se naći u otpadnim vodama ili otpadnim gasovima, respektivno (Maletić et al., 2017).

Otpadne vode karakteriše prisustvo:

- nusprodukata vlakana (prirodni nusprodukti, monomeri vlakana, oligomeri vlakana, rastvarači, katalizatori koji se koriste u proizvodnji veštačkih vlakana);
- agenasa koji se koriste u pripremi u „nizvodnim“ procesima;
- agenasa koji se koriste za usitnjavanje u „nizvodnom“ mlinu za tkanje;
- nefiksiranih osnovnih hemikalija, tekstilnih dodataka, sredstava za bojenje (uključujući njihove nusprodukte i nečistoće).

Oslobođanje u vodu

Generalno posmatrajući, tekstilna industrija je veliki potrošač vode i njene otpadne vode predstavljaju ozbiljan problem kada se ispuštaju u vodna tela bez odgovarajućeg tretmana prečišćavanja. Otpadne vode u tekstilnoj industriji nastaju u procesu pripreme sirovine, bojenja vlakana, kao i u procesu dorade i specijalnih obrada gotovih tkanina, zbog čega su veoma heterogene po svom sastavu i količini. Osim što zahteva velike količine vode i hemikalija, procesi bojenja tekstila i završna obrada su jedni od glavnih izvora zagađivanja među industrijskim sektorima, kada je u pitanju količina i hemijski sastav otpadnih voda (Maletić et al., 2017).

U završnoj obradi, prvi izvor oslobođanja u vodu i vazduh je u koraku predtretmana. Predtretman predstavlja jedan od najvećih izvora zagađujućih materija u otpadnim vodama. Ako je prvi korak u predtretmanu mokri proces (usitnjavanje, odmašćivanje, beljenje, pranje veštačkih vlakana itd.), otpadne vode karakteriše opterećenje materijama koje su karakteristične za ovu vrstu tretmana vlakana (npr. monomer vlakana, rastvarači, nusprodukti prirodnih vlakana). Procesne hemikalije (alkalije, deterdženti, kompleksirajući agensi itd.) se takođe, skoro 100% nalaze u tokovima vode (Maletić et al., 2017).

Biocidi se koriste za različite namene kao što je napomenuto, na prvom mestu kao zaštita tokom skladištenja i transporta sirovina. Značajni su kada se vuna koristi kao sirovina, međutim posmatrano sa stanovišta procesa, u većini slučajeva se odmašćivanje vune vrši u posebnim postrojenjima, ne u mlinovima za završnu obradu tekstila. Posebno uvezeni materijali mogu da sadrže biocide koji su primenjeni za zaštitu tokom skladištenja i transporta. Agensi za dimenzionisanje u formi pudera obično ne sadrže biocide, osim što se biocidi dodaju u ove agense u

tropskim regionima sa visokom vlažnošću vazduha. Agensi u tečnom obliku (poliakrilati, poliestri) sadrže biocide kao što su npr. hlorovani odnosno nehlorovani izotiazolinon u koncentraciji 15 ppm za hlorovane i 50-100 ppm za nehlorovane (računato na aktivnu supstancu). Biocidi se uklanjaju u predtretmanu skoro kompletno i oslobađaju kroz otpadne vode postrojenja tekstilne industrije.

Procesi predtretmana pamuka u vodenoj sredini, izuzev enzimatskog dimenzionisanja (odmašćivanje, izbeljivanje, mercerizacija) se sprovode u relativno jakim alkalnim uslovima i pri povišenoj temperaturi. Najvažniji pesticidi (estri fosforne kiseline, karbamati i piretroidi) nisu stabilni u alkalnim uslovima (Maletić et al., 2017).

U toku bojenja i završne obrade, oslobađanje je povezano sa ispuštanjem: reziduala iz kada, iz koraka pranja i ispiranja koje slede proces bojenja, različitih reziduala (od boje, paste za štampanje, paste za oblaganje), procesa čišćenja mašina (Maletić et al., 2017).

Strategija prevencije zagađenja emitovanog otpadnim vodama, generalno

Iako ovaj sektor karakteriše velika potrošnja vode, ipak se u praksi postrojenja razlikuju u potrošnji vode i emitovanom zagađenju kroz otpadne vode. Prvi korak u prevenciji zagađenja je karakterizacija otpadnih voda koje potiču iz različitih operacija u tekstilnom sektoru. Određene zagađujuće materije u otpadnim vodama tekstilne industrije su od većeg značaja u prevenciji zagađenja od drugih. Primer takvih materija su organske materije izražene preko hemijske i biološke potrošnje kiseonika. Iako se tehnike prečišćavanja ovakvih otpadnih voda razvijaju kontinualno, i dalje u stručnoj javnosti postoji nedoumica o mogućnostima postojećih tehnika prečišćavanja. Iz tog razloga se preventivne mere akcentiraju kao važnije i jedino moguće rešenje u cilju redukcije emisije određenih materija. U ovu grupu zagađujućih materija uključene su: ostaci boja, elektroliti, metali u otpadnim tokovima koji potiču iz procesa bojenja kao i toksičnost ovih tokova i toksične emisije u vazduh iz otpadnih voda (Maletić et al., 2017).

Generalizovanje prevencije zagađenja je skoro neizvodljivo, za svaku operaciju mogu se razviti i implementirati posebne mere prevencije.

2.2. Klasifikacija, struktura boja i njihov uticaj na životnu sredinu

Boje predstavljaju obojene supstance, koje kada se primene na vlaknima, daju im stalnu boju, koja je otporna na svetlost, vodu, bleđenje, znoj i mnoge druge hemikalije, a takođe i na oksidacione agense i napad mikroba (Rai et al., 2005). Do kraja devetnaestog veka boje koje su se koristile u procesima bojenja su uglavnom bile prirodnog porekla, dobijale su se iz biljaka, insekata i mekušaca, međutim njihova proizvodnja je bila ograničena. Nakon 1856. godine Vilijam Henry Perkin je otkrio prvu sintetičku boju „mauveine“, i time pokrenuo masovnu proizvodnju sintetičkih boja (Gupta and Suhas, 2009). Ovaj koncept istraživanja i naučnog razvoja, koji je bio snažno stimulisan Kekulovim otkrićem molekularne strukture benzena 1865. godine, ubrzo je rezultovao velikim brojem sledbenika i nove boje su počele da se pojavljuju na tržištu. Početkom 20. veka, sintetička sredstva za bojenje su skoro potpuno zamenila prirodne boje. Koštale su manje, imale veći spektar različitih boja i mnogo bolji efekat na bojenim materijalima. Za razliku od većine organskih supstanci, boje ispoljavaju obojena svojstva jer imaju sposobnost apsorbovanja svetlosti u vidljivom delu spektra (400-700 nm), imaju najmanje jednu hromoforu (grupa koja daje boju), imaju konjugovani sistem, poseduju elektronsku rezonancu koja predstavlja stabilizacionu silu u organskim jedinjenjima (Abrahart, 1977). Ukoliko jedna od ovih karakteristika nedostaje u molekularnoj strukturi, dolazi do izostajanja boje. Takođe, boje sadrže i auksohromnu grupu (karboksilna kiselina, sumporna kiselina, amino i hidrosilna grupa), koja omogućava rastvaranje boje u vodi i poboljšava afinitet prema tkanini (Gupta and Suhas, 2009).

Boje se mogu klasifikovati na osnovu njihove hemijske strukture i primene.

Klasifikacija na osnovu strukture zasiva se zapravo na klasifikaciji u odnosu na prisutne hromofore. Naime, boje se sastoje iz funkcionalne grupe odgovorne za boju, tj. hromofore i

elektron-privlačnih ili elektron-donorskih supstituenata koji se nazivaju auksohromi koji pojačavaju boju i doprinose velikoj rastvorljivosti boja u vodi. Pojedini auksohromi, takođe, pojačavaju afinitet boje za vezivanje za tekstil. Najvažnije hromofore su azo ($-N=N-$), karbonil ($-C=O$), metin ($-CH=$), nitro ($-NO_2$) i hinoidne grupe. Najvažnije auksohromne grupe su hidroksilna ($-OH$), sulfonatna ($-SO_3H$), karboksilna ($-COOH$) i amino ($-NH_2$). Najčešće korišćene klase boja prema ovoj podeli su: azo, antrahinonske, sumporne, trifenilmetanske, nitro, nitrozo, indigoidne, ftalocijaninske boje, itd. Više od 60% boja korišćenih u tekstilnom sektoru na svetskom nivou predstavljaju azo boje.

Klasifikacija na osnovu *upotrebe ili primene* je glavni sistem usvojen od strane Indeksa boja. Indeks boja je međunarodni sistem klasifikacije (eng. Colour index, CI); publikacija koju je objavilo Society of Dyers and Colourists and the American Association of Textile Chemists and Colorists 1924. godine (*O'Neill et al., 1999*). Indeks boja nabraja 28000 imena komercijalnih boja, predstavljajući ~10500 različitih boja. Boje su klasifikovane davanjem generičkog imena određenog upotrebom karakteristikom boje, praćenog CI brojem koji se daje na osnovu hemijske strukture boje.

Osnovne klase boja *prema primeni* na industrijskom nivou predstavljaju:

Kisele boje - anjonske boje sa afinitetom ka proteinskim, poliamidnim i akril-funkcionalnim grupama podloge. Vezivanje za supstrat se delom ostvaruje putem elektrostatičkih interakcija između anjonske grupe boje i katjonske grupe na vlaknu. Glavne klase ovih boja su azo, antrahinonske, trifenilmetanske, azinske, ksantenske, nitro i nitrozo boje. One su uglavnom rastvorne u vodi (*Maletić et al., 2017*).

Najvažnije hemikalije i pomoćna sredstva koja se koriste prilikom bojenja kiselim bojama su: natrijum sulfat, natrijum acetat i amonijum sulfat, pH regulatori (sirćetna, mravlja i sumporna kiselina), NaOH, NH_3 soli, soli fosforne kiseline i viši hidroksi (karboksilati) (u industriji tepiha), agensi za nivelisanje (katjonska jedinjenja kao što su etoksilirani masni amini).

Najvažnije hemikalije i pomoćna sredstva koja se koriste prilikom štampanja kiselim bojama: sredstva za zgušnjavanje, agensi za poboljšanje rastvorljivosti (urea, tiourea, tioglikol, glicerol), kiseli donori (amonijum sulfat, tartarat ili oksalat), sredstva protiv penušanja (silikonska ulja, organski i neorganski estri) i ulja za štampu (prvenstveno mineralna ulja), agensi za finalni tretman kao što je formaldehid kondenzovan sa aromatičnim sulfonskim kiselinama.

Katjonske (osnovne) boje - katjonske soli osnovne baze boje sa afinitetom ka proteinskim vlaknima i sintetičkim akrilatima. Najčešće se u svrhu vezivanja boje za vlakna u rastvor boje dodaje sirćetna kiselina. Glavne hemijske klase su triarilmetanska, cijaninska i hemicijaninska, tiazinska, oksazinska i akridinska (*Maletić et al., 2017*).

Direktne boje - sa afinitetom prema celuloznim vlaknima. Direktno bojenje se uglavnom odvija na neutralnom ili blago baznom pH, blizu temperature ključanja sa dodatkom natrijum-sulfata ili natrijum-hlorida. Obično se koriste boje iz klase poliazoo jedinjenja.

Direktne boje mogu zahtevati korišćenje sledećih hemikalija i pomoćnih sredstava prilikom procesa bojenja: elektroliti, najčešće natrijum sulfat (sa funkcijom da favorizuju agregaciju jona boje na vlaknu); agensi za navlaživanje i disperziju koji predstavljaju smešu nejonskih i jonskih surfaktanata; agensi koji se koriste nakon tretmana za unapređenje otpornosti na vlagu od kojih se najčešće koriste katjonski agensi za fiksaciju npr. kvaternerna amonijumova jedinjenja sa dugim ugljovodoničnim lancem, a često se koriste i kondenzacioni proizvodi formaldehida sa aminima, polinuklearni aromatični fenoli, cijanamid ili dicijanamid.

Disperzne boje - neutralne boje, slabo rastvorljive u vodi, primenjuju se na poliestarska vlakna, celulozno estarska i poliamidna vlakna. Ove boje se fino melju u prisustvu disperznog sredstva i prodaju se kao paste ili prašak. Uglavnom sadrže azo, atrahinonske, nitro grupe.

Hemikalije i pomoćna sredstva koja se najčešće koriste su: disperzanti (iako disperne boje imaju visok sadržaj disperzanata, oni se ipak dodaju u toku bojenja i u fazi finalnog ispiranja); nosači (za pojedine vrste vlakana tj. za mešavinu vune-poliestar, prilikom bojenja na temperaturi nižoj od 100 °C); agensi za zgušnjavanje (poliakrilati, alginati sa funkcijom prevencije migracije rastora boje na površini tokom sušenja); redukujući agensi, na prvom mestu natrijum hidrosulfit koji se dodaje zajedno sa bazama u finalnom ispiranju (*Maletić et al., 2017*)

Reaktivne boje - boje sposobne da formiraju kovalentne veze sa vlaknima. Reaktivne boje sadrže grupe azo, antrahinonske, triarilmetanske, ftalocijaninske, oksazinske itd. Njihove hemijske strukture su jednostavnije od struktura drugih boja.

Proces bojenja celuloznih vlakana reaktivnim bojama može zahtevati korišćenje: baza (natrijum karbonat, bikarbonat i kaustična soda); soli (natrijum hlorid i sulfat); uree; natrijum silikata.

Sumporne boje - vodonerastvorne boje, primenjuju se u redukovanom obliku (za celulozna vlakna) i za bojenje pamuka. U najvećem broju industrija se ipak najviše koriste u bojenju svile.

Pored agenasa za oksidaciju i redukciju, u procesu bojenja se koriste i: baze (kaustična soda); soli (natrijum hlorid i sulfat); agensi za disperziju (naftalensulfonska kiselina - kondenzat formaldehida, ligninsulfonati i sulfonovana ulja); agensi za kompleksiranje (EDTA, polifosfati).

Vat boje - vodonerastvorne boje, u kadi za bojenje se koristi rastvorna redukovana (leuko) forma. Redukovana forma se naknadno ponovo reoksiduje na vlaknima (za celulozna vlakna). Uglavnom se koriste za bojenje pamuka. Boje iz ove grupe sadrže antrahinonske (uključujući policiklične hinone) i indigoidne boje (*Maletić et al., 2017*).

U toku procesa bojenja vrši se primena jedne ili više hemikalija tj. pomoćnih sredstava kao što su: natrijum ditionit, tiourea dioksid i derivati sulfanilne kiseline; kaustična soda; natrijum sulfat; poliakrilati i alginati sa antimigracionim agensima; proizvodi kondenzacije formaldehida sa naftalensulfonskom kiselinom i ligninsulfonatima; surfaktanti i jedinjenja kao što su betaine, polialkilenamini, polivinilpirolidini; vodonik-peroksid; perborate, 3-nitrobenzensulfonska kiselina; sapuni.

U toku procesa štampe koriste se: agensi za zgušnjavanje (skrob); agensi za redukciju (derivati sulfonske kiseline); baze (natrijum karbonat, kalijum karbonat, natrijum hidroksid); agensi za oksidaciju (isti agensi kao i kod procesa bojenja ovim bojama); sapun.

Pored gore navedenih boja, koriste se i naftol boje, mordant (hromne) boje, metal-kompleksirajuće boje (*Maletić et al., 2017*).

Svako sredstvo za bojenje ima svoje prednosti i često se ne može zameniti drugim. No, svakako da postoje kompromisi koji opredeljuju korišćenje boja u završnoj obradi. Na primer, u slučaju bojenja celuloznih vlakana, najčešće se koriste direktne, reaktivne, vat i sumporne boje. Reaktivne boje su vrlo postojane, ali se u mnogim slučajevima koriste direktne boje jer su niže cene i procesi u kojima se primenjuju jednostavniji iako je postojanost boje lošija u odnosu na reaktivne (*Maletić et al., 2017*).

Reaktivne boje

Primena reaktivnih boja je počela od 1957. godine (*Radojković-Veličkovć and Miljin, 2001*) usled njihovih superiornih performansi. Stoga se upotreba reaktivnih boja znatno povećala, posebno u industrijalizovanim zemljama. U indeksu boja, reaktivne boje čine drugu najveću klasu boja oko 600 od ~1050 navedenih različitih reaktivnih boja koje su u trenutnoj proizvodnji.

Reaktivne boje se uglavnom koriste za bojenje celuloznih materijala, najčešće pamuka, mada se mogu koristiti u manjoj meri i na vuni i najlonu. Prednosti reaktivnih boja su u njihovoj jednostavnoj strukturi, njihov apsorpcioni spektar pokazuje uže apsorpcione veze, bojenje je svetlije i

relativno jednostavno. Najvažnija karakteristika reaktivnih boja je da formiraju kovalentne veze sa substratom koji treba da se oboji tokom procesa. Takođe, molekuli boje sadrže specifične funkcionalne grupe koje podležu reakcijama adicije ili supstitucije sa OH, SH i NH₂ grupama prisutnim u tekstilnim vlaknima (*Hunger, 2003*). Osnovna podela reaktivnih boja je na azo (uključujući i metilizovane azo boje), trifendioksizin, ftalocijanin, formazan i antrahinon.

Tokom bojenja sa reaktivnim bojama, hidroliza (tj. inaktivacija) reaktivnih grupa je neželjena strana reakcije, koja smanjuje stepen fiksiranja. Uprkos dodavanju velikih količina soli i uree (respektivno do 60 i 200 g/l) da bi se podigao stepen fiksiranja, procenjuje se da 10 do 50% boja neće reagovati sa tkaninom i da će ostati hidrolizovano u vodenoj fazi. Stoga se uglavnom javlja problem nakon procesa bojenja i njihovog ispuštanja u efluent. Većina (~80%) reaktivnih boja su azo ili metalna azo kompleksna jedinjenja, takođe, primenjuju se i antrahinonske i ftalocijaninske reaktivne boje, pogotovo prilikom bojenje u zeleno i plavo

Struktura reaktivnih boja se može prikazati opštom formulom:

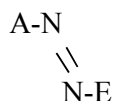


gde V predstavlja u vodi rastvornu grupu, H je hromogen, M je unutrašnja veza, RG je reaktivna grupa i X je nukleofilna odlazeća grupa (*Radojković-Veličkovć and Mijin, 2001*).

Azo boje

Azo boje su najzastupljenija grupa boja koja čini 65-70% od ukupno proizvedenih boja, stoga su najviše proučavane u odnosu na ostale klase (*Hunger, 2003; Gupta and Suhas, 2009*). Koriste se u prehrambenoj, farmaceutskoj, papirnoj, kozmetičkoj, tekstilnoj i kožnoj industriji (*Kumar Sen et al., 2016*).

Azo boje su jedinjenja koje karakteriše prisustvo jedne azo grupe (-N=N-), ali mogu sadržati i dve (diaz), tri (triaz), ili retko, četiri (tetraazo), ili više (poliaz) azo grupa. Azo grupa je vezana za jednu, najčešće dve, aromatične grupe, koje mogu da sadrže mnogo različitih supstituenata, kao što je hlora (-Cl), metil (-CH₃), nitro (-NO₂), amino (-NH₂), hidroksil (-OH), karboksil (-COOH) grupa, koje daju različite vrste azo boje (*Zollinger, 1991*). Nalazi se u trans formi (slika 2) u kojoj je ugao veze 120°, a atomi azota su sp² hibridizovani (*Ponraj et al., 2017*). Kod monoazo azo boja, koje su najznačajnije, A grupa najčešće sadrži elektron akceptor substituent, dok E grupa sadrži elektron donor substituent (najčešće hidroksilnu i amino grupu). Ukoliko boje sadrže samo aromatičnu grupu, kao što su benzen ili naftalen, tada se nazivaju karbociklične boje. Ukoliko sadrže jednu ili više heterocikličnih grupa, nazivaju se heterociklične azo boje. Azo boje mogu da imaju mnogo strukturnih varijeteta, posebno poliaz boje (*Hunger, 2003; Campos Ventura-Camargo and Marin-Morales, 2013*).



Slika 2. Trans struktura azo boja

Boje sa aspekta uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi

Sa jedne strane boje zadovoljavaju potrebe ljudi, dok sa druge strane dovode do negativnih uticaja na životnu sredinu. Uprkos poteškoćama u tretmanu generisanih rezidua i štetnih uticaja pri njihovoj upotrebi, upotreba azo boja je široko rasprostranjena, pretežno zbog njihove pristupačne cene i dobrih karakteristika pri bojenju kao što je njihova jednostavna sinteza, odlična fiksaciona svojstva, postojanost i širok spektar boja, u poređenju sa prirodnim bojama (*Campos Ventura-Camargo and Marin-Morales, 2013*). Međutim, azo boje su u prirodi veoma teško razgradive i podložne su bioakumulaciji. Usled ispoljavanja kancerogenih i mutagenih svojstava često predstavljaju pretnju po zdravlje ljudi i životnu sredinu. Izloženost nekim azo bojama može dovesti do različitih oblika karcinoma, anomalija i hromozomskih aberacija (*Campos Ventura-Camargo and Marin-Morales, 2013*). Stoga, zagađenje voda predstavlja jedan od najvećih izazova sa kojima se susreću zemlje u razvoju kao i istraživači širom sveta, tražeći različite načine kako bi ga eliminisali (*Ponraj et al., 2017*). Naime, procenjeno je da se svake godine 280000 tona tekstilne boje, uz 8000 različitih bojenih materija, 6900 aditiva i soli ispusti u vodene tokove koji dovode do organskog i neorganskog zagađenja otpadnih voda (*Hazrat et al., 2013; Asghar et al., 2015*).

Osim estetskog problema, najveća briga u pogledu boja jeste njihova apsorpcija i refleksija sunčeve svetlosti, što dovodi do ometanja procesa fotosinteze u vodenom ekosistemu. Boje su postojane na dejstvo mikroorganizama. Takođe, mnoge sadrže halogena jedinjenja i metale u svojoj strukturi koji su opasni za životnu sredinu. Reagensi koji se dodaju u različitim fazama procesa bojenja čine deo otpadne vode koja se ispušta u vodene tokove. Sulfidi nastali u procesu bojenja ili koji se nalaze u samoj boji su toksični za akvatični svet i dovode do velike potrošnje kiseonika i produkcija različitih amina u anaerobnim uslovima (*Chung and Stevens, 1993; Banat et al., 1996; Slokar and Lemarechal, 1998*), međutim, sulfidni anjoni mogu da se konvertuju do hidrogen-sulfida koji dovodi do pojave neprijatnog mirisa i korozije. Sulfiti nastali tokom procesa bojenja su toksični za ribe i bakterije. Takođe, dodaci u procesu kao što su dihromat, bromat, jodat, hlorit mogu da ispolje svoja neželjena dejstva (*Clark, 2011*). Toksična dejstva tekstilnih boja se kod ljudi ispoljavaju u obliku akutne ili hronične toksičnosti kao i genotoksičnosti. Do akutne toksičnosti dolazi ukoliko dođe do gutanja ili inhalacije boje. Simptomi kod akutne toksičnosti su iritirana i osetljiva koža, glavobolje, mučnina, dijareja, umor, bol u mišićima i zglobovima, vrtoglavica, otežano disanje, alergijski konjuktivitis, dermatitis, astma, rinitis. Simptomi kod dece se manifestuju kao crvenilo na obrazima i ušima, pojava podočnjaka, hiperaktivnost i problemi u ponašanju ili učenju. Genotoksičnost nekih boja predstavlja potencijalni zdravstveni hazard. Ukoliko boje sadrže jedinjenja kao što su fuksin, auramin, benzidin, 2-naftilamin mogu da dovedu do raka krvi. Takođe, kancerogeno dejstvo mogu imati boje čiji su intermedijeri ili metaboliti benzidini i aromatični amini (*Clark, 2011*).

Ovi efekti mogu nastati kao posledica izloženosti bojama ili njihovim metabolitima koji nastaju usled redukcije azo veze (*Chung and Stevens, 1993*), koja je odgovorna za interakciju i oštećenje molekula DNK (*Campos Ventura-Camargo and Marin-Morales, 2013*). Mutageni, kancerogeni i toksični efekti azo boja mogu biti rezultat direktnog delovanja samog jedinjenja ili formacije slobodnih radikala i aril amin derivata, nastalih tokom reduktivne biotransformacije azo veze ili čak uzrokovani produktima nastalim nakon oksidacije. Jedan od kriterijuma da se boja klasifikuje kao opasna za ljude je njena reaktivnost i generisanje aromatičnih amina u kontaktu sa pljuvačkom i želudačnim sokovima. Neki od tih aromatičnih amina su kancerogeni i mogu se akumulirati u lancu ishrane, na primer bifenilamini kao što su benzidini i 4-bifenilamin, koji su prisutni u životnoj sredini i predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje i ekosistem. Nakon što se azo boja oralno unese može se redukovati do tri aromatična amina pomoću anaerobne intestinalne mikroflore i azoreduktazama u intestinalnom zidu i u jetri (*Campos Ventura-Camargo and Marin-Morales, 2013*).

Važno pitanje koje je neophodno razmotriti kada se radi o reaktivnim bojama jeste činjenica da su dve kompetitivne reakcije uvek uključene u proces bojenja:

1. alkoholiza: boja + vlakno → boja fiksirana na vlakno
2. hidroliza: boja + voda → hidrolizovana boja oprana posle bojenja (neželjena reakcija)

Ova činjenica ima značajne posledice, posebno u slučaju celuloznih vlakana. U stvari, alkalni uslovi u kojima reaktivne boje reaguju sa celuloznim vlaknima, povećavaju stepen reakcije hidrolize. Karakteristike rezultujuće hidrolizovane boje su takve, da boja više nije reaktivna supstanca i zato se ispušta u efluent. Loša fiksacija boje predstavlja dugogodišnji problem sa reaktivnim bojama, naročito u kadama za bojenje celuloznih vlakana, gde je značajna količina soli normalno dodata, kako bi se poboljšalo delovanje boja (samim tim i fiksiranje boja).

Pored toga, otpadne vode od sinteze boja, obično se sastoje od niza zagađivača, uključujući kiseline, baze, rastvorene materije, kao i obojene materije koje su vidljive i pri veoma niskim koncentracijama i neophodno ih je ukloniti pre ispuštanja otpadnih voda (*Senthilkumar et al., 2014*). Kako su mnoge boje vidljive u vodi i pri niskim koncentracijama od 1 mg/l, tekstilne procesne otpadne vode koje sadrže boje u opegu 10 - 200 mg/l (*O'Neill et al., 1999*) su obično visoko obojene i predstavljaju estetski problem prilikom ispuštanja u vodene recipiente. Pošto su boje proizvedene da budu hemijski i fotolitički stabilne, one su visoko perzistentne u prirodnoj sredini. Oslobođanje ovih boja, može predstavljati ekotoksični hazard i stvarati potencijalnu opasnost od bioakumulacije, koja eventualno može uticati na čoveka putem transporta kroz lanac ishrane. Ekološka svojstva reaktivnih boja su data u tabeli 1 (*IPPC, 2003*).

Tabela 1. Ekološka svojstva reaktivnih boja

Zabrinjavajuću parametri	Komentar
Bioeliminabilnost	Kako su nefiksirane reaktivne boje i njihov hidrolizovan oblik visoko rastvorljivi, veoma ih je teško eliminisati iz postrojenja za biološki tretman otpadnih voda
Organski halogeni (AOX)	Mnoge reaktivne boje sadrže organske halogene. Međutim, veoma je bitno ustanoviti razliku između halogena vezanih za hromofore i halogena vezanih za ostale funkcionalne grupe boja.
Ekotoksičnost	
Teški metali	Teški metali mogu biti prisutni kao nečistoće iz proizvodnog procesa (ograničenje postignuto pomoću EDTA) i kao sastavni deo hromofora. Drugi problem predstavljaju ftalocijaninske boje, koje se i dalje široko koriste, posebno za plave i tirkizne nijanse (substituenti još uvek nisu otkriveni).
Aromatični amini	
Nefiksirani koloranti	Stepen fiksacije može biti slab*. Ulažu se veliki naponi kako bi se povećao stepen fiksacije, dok sa druge strane neke reaktivne boje mogu dostići > 95% fiksacije čak i prilikom primene na celuloznim vlaknima.
Kontaminacija efluenta disperzantima i aditivima već prisutnim u bojama	
Napomena: *[77, EURATEX, 2000] Stepene fiksacije za: - kade za bojenje pamuka: 55 – 80 % - kade za bojenje vune: 90 – 97 % - štampanje: 60 %	

2.3. Unapređeni procesi oksidacije (AOP)

Tretman otpadnih voda tekstilne industrije se može kategorizovati u tri grupe:

- hemijski,
- fizički i
- biološki.

Međutim, u današnje vreme sve češće se koriste unapređeni tretmani, kao što je fotokatalitička degradacija, za degradaciju tekstilne boje u efluentu.

Hemijski tretman podrazumeva različite procese kao što su koagulacija/flokulacija i hemijska oksidacija, dok se kod fizičkog tretmana otpadnih voda tekstilne industrije najčešće primenjuju membranska filtracija i adsorpcija. Biološki tretmani obuhvataju: anaerobni tretman, aerobni tretman, anoksični tretman i sekvencijalnu degradaciju (*Madhav et al., 2018*).

Nedostaci fizičko-hemijskih procesa su formiranje i odlaganje mulja, dok prisustvo tragova teških metala i supstanci kao što su aromatični ugljovodonici kod biološkog procesa sputava rast mikroorganizama, što zahteva dodatni tretman koji može biti skup i opasan (*Chandran, 2016; Boczkaj and Fernandes, 2017*). Stoga, mana postojećih metoda je njihova nedovoljna efikasnost prilikom uklanjanja zagađujućih materija. Takođe, većina metoda zahteva dugotrajan tretman i efikasna je pri niskim koncentracijama zagađujućih materija. Stoga je razvijanje jednostavnih, sigurnih, ekonomičnih, efikasnih procesa koji nisu štetni za životnu sredinu od velikog značaja.

U poslednjih nekoliko godina proučavani su unapređeni procesi oksidacije (AOP) u cilju primene novih metoda tretmana organskih otpadnih voda (*Wang et al., 2016*). *Glaze et al., 1987* su definisali AOP kao procese tretmana vode koje odlikuje generisanje reaktivnih hidroksilnih radikala pri sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku (*Pouran et al., 2015*). Hidroksilni radikali imaju visok standardni redoks potencijal (2,8 V), veći od sulfata, hlora, permanganata, persulfatnog anjona, hidrogen peroksida i ozona, niži jedino od fluora (3,03) (*Boczkaj and Fernandes, 2017*), kao i visoku konstantu brzine reakcija koja iznosi od 10^6 do $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (*Moreira et al., 2015*). Osnovne karakteristike hidroksilnih radikala su: kratak vek trajanja, lako se proizvode, jaki oksidanti, elektrofilni, sveprisutni u prirodi, visoko reaktivni i neselektivni (*Boczkaj and Fernandes, 2017*). Zbog njihovog kratkog životnog veka (procenjeno je samo nekoliko nanosekundi u vodi), mogu se samoeliminirati iz sistema tretmana (*Moreira et al., 2015*). Postoje četiri mehanizma reakcije hidroksilnih radikala, to su adicija, transfer atoma vodonika, transfer elektrona, i radikalske interakcije. Jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže dvostruku ugljeničnu vezu su sklonija napadima hidroksilnih radikala u odnosu na zasićene molekule. Takođe, jedinjenja prisutna u efluentu mogu biti oksidovana ili potpuno mineralizovana hidroksilnim radikalima. Potpuna mineralizacija organskih jedinjenja podrazumeva njihovo razlaganje do CO_2 i H_2O , ponekad uz prisustvo soli azota, sumpora ili hlora (jed. (1)) (*Boczkaj and Fernandes, 2017*).



U zavisnosti od matriksa polutanta reakcija degradacije naprednim procesima oksidacije može biti nultog, prvog ili drugog reda. Dok je, kako je utvrđeno iz literaturnih podataka, reakcija formiranja hidroksilnih radikala naprednim procesima oksidacije pseudo prvog reda ($1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) (*Tisa et al., 2014*). Kako degradacija organskih supstanci zavisi od konstante brzine reakcije, koja zavisi od pH vrednosti, pri baznim pH vrednostima dolazi do pojave karbonatnih i bikarbonatnih jona koji se ponašaju kao hvatači reagujući sa hidroksil radikalima time smanjujući njihovu količinu dostupnu za degradaciju organskih jedinjenja i utičući na taj način na opadanje konstante brzine reakcije (*Boczkaj and Fernandes, 2017*).

AOP se odnose na procese koji podrazumevaju prisustvo O_3 ili H_2O_2 kao oksidanata, uz prisustvo svetlosti, katalizatora (npr. Fe^{2+} , Fe^{3+} , TiO_2), ultrazvuka ili toplote. Postoje različite vrste

naprednih procesa oksidacije kao što su: Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$), peroksidacija kombinovana sa UV zračenjem ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Perokson ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), Perokson kombinovan sa UV zračenjem ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), O_3/UV sistem, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ i O_3/TiO_2 . Ovi procesi su isplativi i zasnivaju se na neselektivnim aktivnim vrstama koji oksiduju širok opseg nebiodegradabilnih jedinjenja. Takođe se koriste za redukciju visokog HPK, uklanjanje specifičnih polutanata, tretman mulja, povećanje biodostupnosti organskih supstanci (aromatičnih ugljovodonika) uklanjanje mikropolutanata i uklanjanje boje i mirisa (Pouran et al., 2015).

Prednosti AOP procesa u odnosu na konvencionalne procese su transformacija organskih jedinjenja do CO_2 i H_2O bez produkcije mulja, što odbacuje potrebu za dodatnim tretmanom. AOP su korisni kod tretmana perzistentnih polutanata rezistentnih na druge tretmane poput bioloških. Osim toga otpadne vode sa veoma niskim organskim opterećenjem (u ppb) koje sadrže rastvorena organska jedinjenja koja se teško uklanjaju mogu se tretirati naprednim procesima oksidacije (Mota et al., 2009; Ioannou et al., 2014). Nedostaci AOP su veliki troškovi, posebno kada su u pitanju reagensi kao što su H_2O_2 , O_3 i upotreba električne energije pri primeni UV zračenja (Asghar et al., 2015). Iz ovog razloga oni se upotrebljavaju kao alternativni tretman otpadne vode koja se ne može biološki tretirati (Mota et al., 2009). AOP mogu biti korisni u predtretmanu kako bi se uklonili perzistentni polutanti ili kao naknadni tretman pre ispuštanja otpadne vode u vodene tokove (Boczka and Fernandes, 2017).

2.3.1. Fenton proces

Fenton reakciju prvi je otkrio Henry John Fenton 1894. godine i zaključio da H_2O_2 može biti aktiviran solima gvožđa (Fe^{2+}) oksidujući na taj način vinsku kiselinu (Babuponnusami and Muthukumar, 2014). Konvencionalni Fenton proces podrazumeva upotrebu jednog ili više oksidujućih reagenasa (najčešće vodonik-peroksida i/ili kiseonika) i katalizatora (soli ili oksidi metala, najčešće gvožđa) u cilju formiranja aktivnih kiseoničnih vrsta, kao što su hidroksilni radikali ($\bullet\text{OH}$), koji mogu da oksiduju i organska i neorganska jedinjenja (Parsons, 2004). Poslednjih nekoliko godina primećen je značaj $\bullet\text{OH}$ reakcija, stoga su se Fenton reakcije uspešno počele koristiti u tretmanu otpadnih voda za uklanjanje opasnih organskih materija (Babuponnusami and Muthukumar, 2014). Danas Fenton proces nalazi sve veću primenu u tretmanu otpadnih voda velikog broja industrija kao što su tekstilna, kozmetička, farmaceutska, otpadne vode različitih laboratorija, otpadne vode koje sadrže pesticide i fenole itd. (Ochando-Pulido et al., 2017). Iako konvencionalna Fenton reakcija podrazumeva reakciju Fe^{2+} i vodonik-peroksida (ili hipohlorne kiseline), danas se mnogi metali mogu koristiti u reakciji, uključujući Cu, Ni, Cr, V, kao i persulfat i/ili organski peroksid, dok se vodonik-peroksid može zameniti hlornom vodom ili CaO_2 (Giannakis et al., 2016). Osnovna podela Fenton procesa je prikazana u tabeli 2 (Parsons, 2004).

Tabela 2. Podela Fenton procesa

Proces	Reagensi	Svetlost	pH	Gubitak gvožđa
Klasični Fenton	H_2O_2 , Fe^{2+}	Ne	2-4	Da
Fentonu slični	H_2O_2 , Fe^{3+}	Ne	2-4	Da
Foto-Fenton	H_2O_2 , kompleksi gvožđa, slobodni joni gvožđa	Da	neutralna	Da
Heterogeni Fenton	H_2O_2 , čvrsti oksidi gvožđa	Ne	širok opseg	Ne
Heterogeni foto-Fenton	H_2O_2 , čvrsti oksidi gvožđa	Da	širok opseg	Ne

Klasični Fenton mehanizam prikazan je u sledećim reakcijama (jed. (2-11)) (*Babuponnusami and Muthukumar, 2014*). Prva reakcija podrazumeva oksidaciju fero jona do feri jona kao i razlaganje H_2O_2 na hidroksilne radikale, što se smatra samim jezgrom Fenton reakcije.



Generisani feri joni mogu se redukovati viškom vodonik-peroksida formirajući ponovo fero jone i radikale, kao što je prikazano u reakciji (3). Ova reakcija se naziva Fentonu-slična reakcija i znatno je sporija od Fenton reakcije, međutim, ona dovodi do regeneracije Fe^{2+} jona (ciklični mehanizam). U Fentonu-sličnoj reakciji pored regeneracije fero jona, dolazi do nastanka hidroperoksil radikala ($\cdot O_2H$). Hidroperoksil radikali takođe mogu oksidovati različite polutante ali su manje reaktivni od hidroksilnih radikala.



Nastali feri joni (Fe^{3+}) mogu reagovati i sa hidroksidnim jonima formirajući nerastvorne hidroksidne precipitate u neutralnoj i blizu neutralnoj sredini (*Bokare and Choim, 2014*), što dalje smanjuje ukupnu efikasnost oksidacije i zahteva učestalo dodavanje Fe^{2+} soli. Takođe, pri neutralnoj pH vrednosti generisanje $\cdot OH$ radikala kroz Fenton reakciju (jed. (2)) može biti zamenjeno i generisanjem visoko selektivnih oksidanata kao što su visoko valentna ferilokso jedinjenja ($Fe\ IV$) (jed. (7)) (*Bokare and Choim, 2014*).



Neselektivna i povećana reaktivnost $\cdot OH$ prema organskim i neorganskim jedinjenjima dovodi do pojave različitih kompetitivnih procesa koji negativno utiču na proces oksidacije različitih jedinjenja (*Bokare and Choim, 2014*), samnjujući takođe efikasnost procesa i onemogućavajući potpunu mineralizaciju. Reakcije od (8-11) koje se mogu pojaviti tokom Fentonovog procesa mogu biti radikal-radikal reakcije ili vodonik-peroksid radikal reakcije (*Babuponnusami and Muthukumar, 2014*).



Ukoliko su u sistemu $Fe^{2+}/Fe^{3+}/H_2O_2$ prisutne organske materije one mogu reagovati sa $\cdot OH$ radikalima na različite načine, pri čemu je u svim slučajevima oksidativni napad elektrofilan (*Buxton et al., 1988; Legrini et al., 1993; Malato et al., 2002*):

- privlačenje atoma vodonika iz R-H veze $\cdot OH$ radikalima (12),
- elektrofilna adicija na dvostruke veze ili na aromatični prsten (13),

- reakcije transfera elektrona (14)



Generisani organski radikali dalje podležu seriji hemijskih transformacija formirajući različite produkte oksidacije i na taj način produžavajući hemijsku reakciju. Na primer mogu formirati dimere ili reagovati sa fero ili feri jonima (jed. (15-17)) (*Babuponnusami and Muthukumar, 2014*).



Takođe, organski peroksid generisan u reakciji (18) može reagovati sa fero jonima slično Fentonovoj reakciji (19).

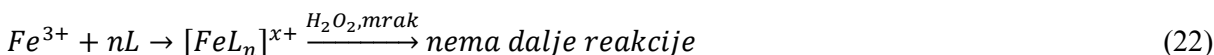


Od posebnog značaja je reakcija sa rastvorenim kiseonikom (jed. (20),(21)), jer se peroksil radikali mogu regenerisati vodonik peroksidom reakcijom (5) i time doprineti smanjenju potrošnje oksidanta pri prečišćavanju otpadnih voda primenom Fenton i foto-Fenton procesa.



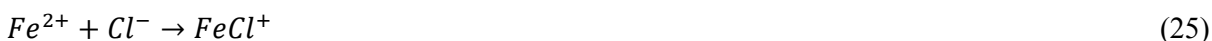
Kod aromatičnih polutanata prsten se obično hidroksiluje pre njegovog otvaranja tokom procesa oksidacije. Jedinjenja koje sadrže hinonske i hidrohinske strukture su tipični intermedijerski proizvodi razgradnje. Ovo je posebno vredno pomena jer se time omogućava alternativni, brži put regeneracije fero jona kao i ubrzanje procesa. Na taj način svaki molekul može redukovati nekoliko feri jona u katalitičkom ciklusu. U svakom slučaju, pre ili kasnije ovaj katalitički ciklus će biti prekinut, jer dolazi do reakcija kompeticije, kao i reakcija otvaranja prstena koje dovode do mineralizacije molekula (*Chen and Pignatello, 1997*).

Postoji jedan nedostatak Fenton metode, posebno ukoliko je cilj potpuna mineralizacija organskih polutanata, jer karboksilni intermedijeri ne mogu biti dalje razloženi. Karboksilne i dikarboksilne kiseline mogu da formiraju stabilne komplekse gvožđa koji inhibiraju reakciju sa peroksidom (*Kavitha and Palanivelu 2004*), što dovodi do zastoja reakcije pre potpune mineralizacije (jed. 22).



L: mono i dikarboksilne kiseline

Visoka koncentracija neorganskih soli, posebno NaCl, je prisutna u većini industrijskih otpadnih voda farmaceutskih, tekstilnih, i drugih industrija (*Bacardit et al., 2007*). Prisustvo neorganskih soli kao što su Cl^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} mogu samnjivati efikasnost Fenton procesa. Ovo se može javiti usled reakcije anjona sa hidroksilnim radikalima i generisanja anjonskih radikala koji su manje reaktivni od hidroksilnih radikala (jed. (23) i (28)) (*Sirtori et al., 2009*). Interakcija hlorida sa $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ jonima može proizvesti komplekse prema sledećim jednačinama (*Bacardit et al., 2007*):



Hloridni joni mogu reagovati sa Fe^{3+} pod dejstvom zračenja što za posledicu ima produkciju organskih radikala (R^\cdot) ili hloridnih radikala (Cl^\cdot) koji su manje reaktivni od hidroksilnih radikala (jed. (29) i (31)).



Gde *Fe predstavlja fotoekscitovane vrste, koje učestvuju u reakciji ali u manjoj meri.

Inhibicija Fenton i foto-Fenton reakcije pri visokim koncentracijama natrijum hlorida zavisi od pH vrednosti rastvora. Pri pH vrednostima jednakim ili manjim od 2 fotoliza Fe^{3+} kompleksa u prisustvu Cl^- jona vodi ka formiranju Cl_2^\cdot radikala koji su manje reaktivni od hidroksilnih radikala. Pri ovakvim uslovima „skevidžing“ efekat hloridnih jona prema hidroksilnim radikalima postaje veoma bitan (*Machulek et al., 2007*). U foto-Fenton procesu na samom početku reakcije pri pH vrednosti 3 - 3,5 (optimalno pH za formiranje $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) efikasnost uklanjanja vrlo malo zavisi od prisustva hloridnih jona čak i pri njihovim većim koncentracijama (0,5 M). Međutim, kako se pH vrednost tokom procesa ne može kontrolisati, formiranje organskih kiselina će doprineti kiselosti rastvora i spustiti pH vrednost. Pri ovim uslovima hloridni joni počinju da se ponašaju kao „skevidžeri“ prema hidroksilnim radikalima formirajući Cl_2^\cdot kao produkte. Stoga hloridni joni imaju značajan uticaj na fotokatalitički proces oksidacije (*Machulek et al., 2006*). Inhibiranje reakcije se može zaobići održavajući pH vrednost rastvora na 3 (*Machulek et al., 2006, 2007*). *Bacardit et al., 2007* su zaključili da prisustvo visokih koncentracija natrijum hlorida redukuje stopu uklanjanja u foto-Fenton procesu, usled lančane reakcije jona hlorida i jona gvožđa, koje onemogućavaju produkciju hidroksilnih radikala.

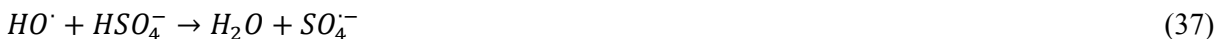
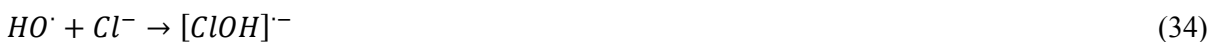
Fosfati imaju dvostruki štetan efekat, prvi je da talože jone gvožđa, a drugi da se ponašaju kao hvatači hidroksilnih radikala. Takođe, prisustvo fosfata (PO_4^{3-}) može i potpuno da inhibira

Fenton proces i utiče na uklanjanje TOC, jer dolazi do formiranja kompleksa gvožđe-fosfata po dodatku jona gvožđa u proces.

Karbonatni joni se takođe ponašaju kao hvatači hidroksilnih radikala (jed. (32) i (33)), pri čemu nastaju karbonatni radikali koji nisu efikasni u degradaciji organske materije (*Bautitz and Nogueira, 2007*).

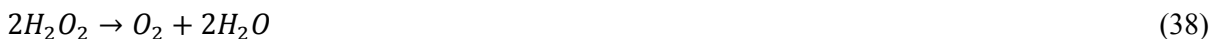


Sulfati i hloridi mogu da kompleksiraju feri i fero jone i na taj način spreče dalji tok reakcije ili otpočinu potpuno novu reakciju razlaganja vodonik-peroksida u prisustvu rastvorenog gvožđa. Takođe, generisani hidroksilni radikali mogu reagovati sa ovim jonima, stvarajući hlorne i sulfatne radikale (jed. (34-37)).



Pri pH vrednosti manjoj od 4 u prisustvu hloridnih jona svi hidroksilni radikali će završiti kao hlorni radikali. U prisustvu sulfata konverzija hidroksilnih radikala je takođe značajna pri kiseloj pH vrednosti. Ipak, treba pomenuti da su ove kalkulacije izvršene za rastvore bez drugih supstanci koje se mogu ponašati kao potencijalni hvatači radikala. Radikali hlora i sulfata su potencijalno slabiji oksidanti i ukupna efikasnost procesa se smanjuje. Hlorni radikali se mogu elektrofilno vezivati za dvostruke veze, slično hidroksilnim radikalima i generisati neželjene hlorisane intermedijere (*Kiwi, et al., 2000; De Laat and Lee, 2006*)

U odsustvu organskih i neorganskih molekula potrebnih za oksidaciju, dolazi do raspadanja vodonik-peroksida na molekularni kiseonik i vodu (jed. (38)). Ova reakcija dovodi do potrošnje najvećeg dela oksidanata i može dovesti i do povećanja troškova tretmana (*Pignatello et al., 2006*).



U navedenim reakcijama prikazana je kompleksnost mehanizma Fentonovog procesa. Hidroksilni radikali koji nastaju u inicirajućoj lančanoj reakciji (jed. (2)), mogu biti zarobljeni fero jonima (jed. (4)), vodonik-peroksidom (jed. (9)), hidroperoksil radikalima (jed. (12)) ili mogu međusobno reagovati (jed. (8)). Stoga se vodonik-peroksid može ponašati kao hvatač hidroksilnih radikala (jed. (9)) ili ih pak može generisati (jed. (2)). Fenton proces se može odvijati na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Reagensi koji se koriste u procesu su lako dostupni, lako se skladište, jednostavni su za rukovanje, sigurni su, nisu štetni za životnu sredinu, takođe, imaju velik potencijal oksidacije organskih jedinjenja (*Pignatello et al., 2006; Babuponnusami and Muthukumar, 2014; Ochando-Pulido et al., 2017*). Međutim, postoje dva glavna nedostatka. Prvi je vezan za gubitak oksidanata usled osobine vodonik-peroksida da se ponaša kao hvatač radikala (jed. (9)) kao i osobine da se sam po sebi razlaže (jed. (38)). Drugi se odnosi na kontinuirani gubitak jona gvožđa i formiranje čvrstog mulja (nedostaci sa ekonomskog aspekta kao i sa aspekta životne sredine) (*Benatti et al., 2009*). Stoga je potrebno istražiti što efikasniju upotrebu vodonik-peroksida, kao i regeneraciju jona gvožđa.

Takođe, unošenje baze ili kiseline potrebne za podešavanje pH vrednosti rastvora može uticati na efikasnost uklanjanja. Tako na primer zakišeljavanjem rastvora HCl kiselinom unosi se velika količina konjugovanih jona (Cl^-), koji će smanjivati efikasnost uklanjanja usled velike kompeticije sa kontaminantima za hidroksilne radikale (Kasiri *et al.*, 2008). Stoga treba strogo voditi računa o upotrebi supstanci koje mogu da prave smetnje Fenton procesu utičući nepovoljno na samu efikasnost procesa.

2.3.1.1. Homogeni i heterogeni Fenton proces

Fenton proces može biti homogen i heterogen, u zavisnosti od toga da li su svi prisutni reaktanti u vodenoj fazi ili u različitim fazama (tečna i čvrsta). U slučaju elektrohemijskog dobijanja Fentonovog reagensa (vodonik-peroksid i gvožđe), sa ili na čvrstim elektrodama, proces se klasifikuje kao heterogen, iako se većina reakcija odvija u vodenoj fazi. Stoga, kod heterogenog Fenton procesa većina reakcija će se odvijati na/u tečnom-čvrstom medijumu, dok će se neke bitne reakcije odvijati isključivo u vodenoj fazi (Parsons, 2004). Izvor jona gvožđa kod heterogenog Fenton procesa može biti čvrsta površina, uključujući i minerale koji sadrže gvožđe ili pesak, kao i gvožđe adsorbovano na različitim vrstama gline ili na jonoizmenjivačkim membranama (Parsons, 2004).

Kao što je već pomenuto klasična Fenton reakcija se odvija između jona gvožđa i vodonik-peroksida dajući mnogobrojne hidroksil radikale. Hidroksilni radikali su izuzetno reaktivne vrste koje mogu ukloniti jedan elektron sa bilo koje supstance prisutne u rastvoru kako bi formirali hidroksidni anjon. Hidroksilni radikali mogu takođe uzeti atom vodonika iz ugljovodonika kako bi kompenzovali atom koji im nedostaje. Uzimajući u obzir energiju O-H veze od 109 kcal/mol, svaka druga veza organskih molekula, kao što je C-H, sa manjom energijom veze je termodinamički podložna oksidaciji (Mirzaei *et al.*, 2017). U prvoj fazi reakcije degradacija kontaminanata je veoma brza, zbog brze produkcije hidroksilnih radikala usled visoke koncentracije Fe^{2+} . Dok u drugoj fazi brzina degradacije opada zbog smanjenog broja Fe^{2+} jona i sve većeg formiranja Fe^{3+} jona koji reagujući sa vodonik-peroksidom dovodi do formiranja HO_2^\bullet ($E^0=1.65 \text{ V}$) radikala koji su slabiji oksidansi od hidroksilnih radikala ($E^0=2.80 \text{ V}$).

Homogeni Fenton proces može biti aktiviran Fe^{2+} ili Fe^{3+} jonima. Dok aktivna mesta heterogenog Fenton procesa mogu biti površina različitih oblika jona gvožđa $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, Fe-polikatjon, Fe_2O_3 i $\alpha\text{-FeOOH}$ (Soon and Hameed, 2011).

Homogeni Fenton proces se koristi zbog njegove jednostavnosti, mogućnosti primene na konvencionalnim postrojenjima, i primeni pri atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi. Njegove glavne karakteristike su uslovi reakcije (koncentracije Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2) i karakteristike reakcije (pH i koncentracija organskih i neorganskih konstituenata) (Soon and Hameed, 2011). Homogenim Fenton procesom postiže se redukcija toksičnosti, povećanje biodegradabilnosti, uklanjanje boje, HPK, BPK, suspendovane materije, mirisi, masti i ulja. Međutim, sam proces je skup usled velike potrošnje vodonik-peroksida, stoga je za manje bogate zemlje postao neprimenljiv. Neki od njegovih nedostataka su i generisanje mulja, uzak opseg pH vrednosti između 2,5 - 3,5 (veoma kisela sredina) usled čega se vodonik-peroksid ponaša kao hvatač $\bullet\text{OH}$ radikala, mogućnosti formiranja kompleksa Fe^{3+} jona menjanjem pH vrednosti rastvora, nemogućnost ponovne upotrebe jona gvožđa, veliko izluživanje gvožđa u životnu sredinu (50 - 80 ppm Fe^{++}), koji su iznad dozvoljenih graničnih vrednosti (< 2 ppm) (Hermosilla *et al.*, 2009; Garrido-Ramírez *et al.*, 2010; Soon and Hameed, 2011). Kao što je već spomenuto, homogeni Fenton proces je optimalan u kiseljoj sredini, što za posledicu ima potrebu za neutralizacijom otpadne vode pre ispuštanja u recipijent kao i precipitaciju $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u vidu mulja koji zahteva naknadni tretman (Kuan *et al.*, 2015). Takođe, može doći i do kompleksiranja jona gvožđa sa supstancama prisutnim u rastvoru kao što su EDTA, ili do generisanja nusprodukata kao što je oksalna kiselina (Hartmann *et al.*, 2010). Kod homogenog Fenton procesa može doći i do deaktivacije katalizatora usled pojave kompleksirajućih

reagenasa kao što su fosfatni joni (Kuznetsova et al., 2004). Sa druge strane, heterogeni Fenton proces se može odvijati u širem opsegu pH vrednosti (3 - 7), i njegovom upotrebom se smanjuje visoka koncentracija gvožđa koja se javlja nakon tretmana (Arzate Salgado et al., 2016). Stoga je razvoj stabilnog čvrstog katalizatora važno kako bi se smanjilo izluživanje gvožđa, povećale njegove katalitičke sposobnosti i njegova dugoročna stabilnost (Hermosilla et al., 2009; Soon and Hameed, 2011). Poboljšanje heterogene katalitičke aktivnosti ne samo da unapređuje izvodljivost Fenton procesa nego i eliminiše potrebu za podešavanjem pH i neutralizacijom vode nakon procesa (Bobu et al., 2008). Međutim, prisustvo malih frakcija gvožđa na površini katalizatora heterogenog Fenton procesa rezultuje u sporijoj kinetici u odnosu na homogeni Fenton (Hermosilla et al., 2009; Bae et al., 2013). Dok homogeni Fenton proces zavisi od hemijske reakcije između reaktanata i kontaminanata, kod heterogene Fenton reakcije fizički procesi na površini katalizatora, kao dodatak hemijskoj reakciji, određuju ukupan rezultat procesa. Fizički procesi podrazumevaju reakcije na površini katalizatora i desorpciju, dok se hemijske reakcije odnose na one između kontaminanata i produkovanih radikala (Soon and Hameed, 2011). U heterogenoj Fenton reakciji mogu se pojaviti tri moguća mehanizma:

1. hemisorpcija organskog zagađenja na površini katalizatora,
2. homogena transformacija vodonik-peroksida do hidroksilnih radikala usled izluživanja gvožđa u reakcioni rastvor,
3. reakcija vodonik-peroksida sa gvožđem na površini katalizatora i njegova dekompozicija na hidroksilne radikale (Pouran et al., 2015).

Kod heterogenog Fenton procesa karakteristike katalizatora kao što su površina, zapremina pora, gustina, poroznost, veličina pora i njihova distribucija se moraju uzimati u obzir. Stoga, površina katalizatora se može modifikovati kako bi se postigle bolje katalitičke performanse kao što su selektivnost, stabilnost i aktivnost. Prema IUPAC-u veličina pora se klasifikuje na mikropore (< 2 nm), mezopore (između 2 i 50 nm) i makropore (> 50 nm), od kojih su mezopore najpoželjnije za degradaciju sintetičkih boja. Heterogeni katalizatori se mnogo lakše odvajaju iz tečnosti, nisu korozivni, i nisu štetni za životnu sredinu (Soon and Hameed, 2011).

Sa druge strane kod heterogenog Fenton procesa može doći do izluživanja gvožđa tokom reakcije, što dovodi do gubitka aktivnosti sa vremenom kao i produkovanja sekundarnih kontaminanata metala (Hartmann et al., 2010). Trenutno mnoga istraživanja heterogenog Fenton procesa se baziraju na stabilnosti i reakcionoj kinetici više nego na mehanizmu procesa. Takođe, komplikacije u identifikovanju hemijskih reakcija su ometale identifikaciju mehanizama. Rastvoreni homogeni joni mogu biti deaktivirani i mogu se taložiti kao čvrsta faza, usled pH varijacija kao rezultat generisanja intermedijernih komponenata tokom reakcije (Kuan et al., 2015). Danas se ulažu veliki napor kako bi se napravio efikasan čvrst katalizator u cilju prevazilaženja nedostataka homogenog Fenton procesa.

Razlika homogenog i heterogenog katalizatora se može utvrditi i preko njihove kinetike reakcije: 1) kinetička reproduktivnost; 2) opažanje sigmoidalne kinetike za katalitičku reakciju; 3) poređenje kinetike katalitičke reakcije sa kinetikom pre katalitičke dekompozicije (Soon and Hameed, 2011).

U tabeli 3 izvršeno je poređenje homogenog i heterogenog procesa. Iako se heterogeni Fenton sistem još uvek istražuje, njegova buduća upotreba ima veliki potencijal usled jednostavnog odvajanja čvrste faze od tečene (katalizatora) kao i ponovne upotrebe katalizatora, što je povoljno sa aspekta životne sredine.

Tabela 3. Poređenje homogeno i heterogeno katalizovane Fenton reakcije

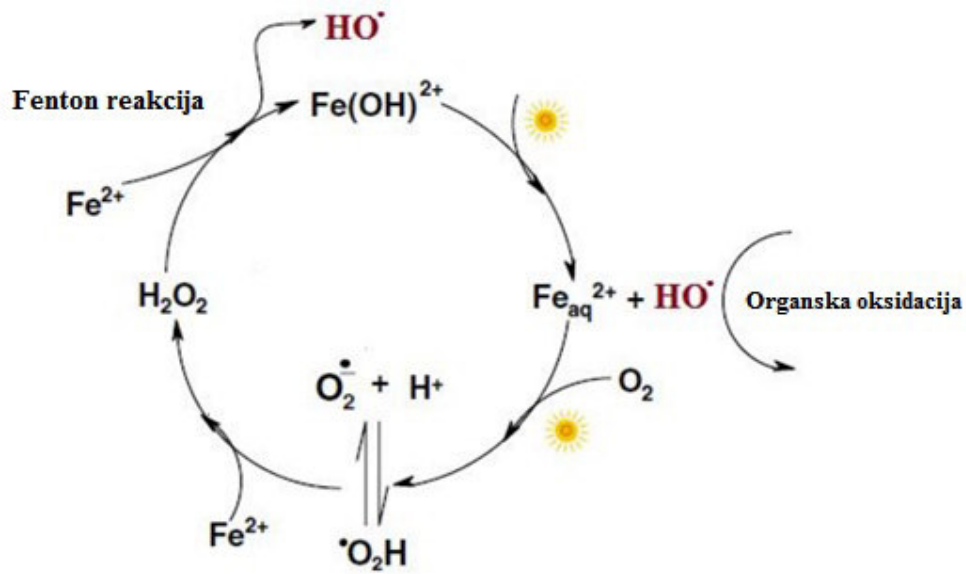
Pojava	Homogeni Fenton	Heterogeni Fenton
Faza	-Iste faze kao reagensi	-Čvrsta i tečna faza
Mehanizam	- Samo je hemijska reakcija uključena u proces degradacije	-Dvostruki proces fizičke adsorpcije i desorpcije, kao dodatak hemijske reakcije
Katalitička aktivnost	-Brz	-Brzina reakcije je povećana UV zračenjem -Čvrsti nanokatalizatori mogu da ubrzaju reakciju
Aktivna mesta	- Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe-OH^{2+} , kompleksi jona gvožđa	-Dispergovani na površini u obliku oksida gvožđa, kompleksa jona gvožđa, jona gvožđa
pH	-Uzak opseg pH vrednosti i potrebno podešavanje pre i posle procesa	-Širok opseg pH vrednosti
Tretman mulja	-Velika količina tretiranog efluenta se taloži kao mulj gvožđe hidroksida kada se reakcioni rastvor neutrališe u posttretmanu	-Minimalne količine gvožđe hidroksida se talože usled izluživanja aktivnih komponenti u rastvor
Gubitak katalizatora	-Veliki gubitak katalizatora nakon reakcije -Dodatni separacioni procesi nakon tretmana su potrebni da bi proces bio u skladu sa nacionalnom regulativom o životnoj sredini	- Gubitak gvožđa je ograničen jer je aktivna faza pričvršćena na površini poroznog čvrstog materijala
Ponovna upotreba katalizatora	-Moguća ali zahteva dosta vremena i ekonomski neisplativa	-Lako se obnavlja i reciklira
Deaktivacija	-Ireverzibilna reakcija uz nastajanje produkata - Otpornost prema određenim hemikalijama uspori reakciju	-Izluživanje aktivnih mesta sa nosača se pojavljuje pri niskim pH što dovodi do gubitka katalitičke aktivnosti -Degradacija je usporena zbog tzv. deaktiviranja katalizatora

2.3.2. Foto-Fenton proces

Foto-Fenton (ili foto-potpomognut Fenton) proces podrazumeva upotrebu sunčevog zračenja ili veštačkog izvora zračenja, koji povećavaju stopu degradacije kontaminanata stimulišući redukciju feri jona (Fe^{3+}) do fero jona (Fe^{2+}) (slika 3) (Parsons, 2004). Ovaj proces pokazuje visoku efikasnost oksidacije organskih polutanata i inaktivacije mikroorganizama u otpadnim vodama (Villegas-Guzman et al., 2017). Foto-Fenton proces predstavlja kombinaciju jona gvožđa, vodonik-peroksida i solarnog i UV-VIS zračenja ($\lambda < 600 \text{ nm}$), što dovodi do veće produkcije hidroksilnih radikala putem sledećih reakcija: 1) redukcija Fe^{3+} do Fe^{2+} (jed. (39)) i 2) fotoliza vodonik-peroksida pri manjim talasnim dužinama (jed. (40)) (Pouran et al., 2015).

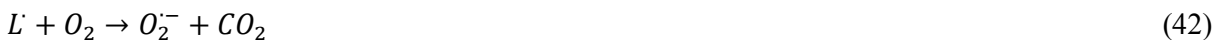
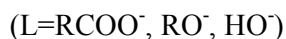


Fero joni nastali foto-Fenton reakcijom će dalje reagovati sa vodonik-peroksidom (Fenton reakcija) generišući dodatne hidroksilne radikale, što će dovesti do povećanja brzine oksidacije foto-Fenton procesa, smanjenja potrošnje gvožđa i stvaranja mulja u poređenju sa Fenton procesom (Pouran et al., 2015).



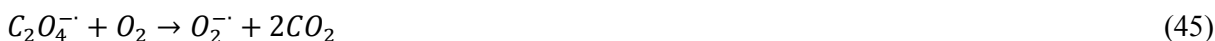
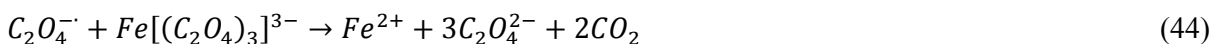
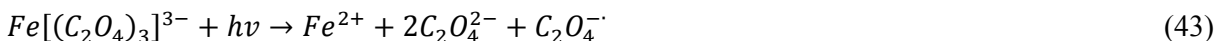
Slika 3. Prikaz foto-Fenton reakcije (Spasiano et al., 2015)

Fe³⁺ joni ispoljavaju fotoaktivnost pod dejstvom UV-VIS zračenja (Ju et al., 2017), međutim, oni mogu u zavisnosti od pH vrednosti lako graditi fotoaktivne komplekse kao fotosenzibilizatore u prisustvu karboksilne grupe ili polikarboksilata (oksalat, malonat i citrat). Stoga se efektivna produkcija Fe²⁺ može postići iz feri organskih kompleksa putem prenosa naboja sa liganda na metal (eng. ligand-to-metal charge transfer (LMCT)), usled čega dolazi do oksidacije liganda (L[·]) koji u prisustvu rastvorenog kiseonika podleže mnogobrojnim reakcijama uključujući i intermedijere, i na taj način produkuje reaktivne organske vrste, koje mogu značajno doprineti procesu (jed. (41,42)) (Villegas-Guzman et al., 2017).



Formiranje Fe³⁺ kompleksa sa organskim helatima povećava koncentraciju rastvorenog gvožđa i proces se može odigrati u neutralnoj sredini. Organski ligandi su pogodni pri primeni solarnog zračenja u procesu tretmana jer povećavaju apsorbciju vidljivog dela spektra. Stoga je fotoredukcija fotohemijskog supstrata ili degradacija njegovih intermedijera veoma bitna. Tako na primer fotosenzitivni ferioksalatni kompleksi primenjuju se u solarnom foto-Fenton procesu kao izvor gvožđa, ali i zbog njihove sposobnosti da prošire opseg solarnog spektra na 450 nm, što omogućava veće iskorišćenje solarnog zračenja (Monteagudo et al., 2009; Monteagudo et al.,

2010c). U kiselom medijumu ferioksalatnom fotolizom će se generisati Fe^{2+} joni kao i više vodonik-peroksida (jed. (43-48)).



Proteklih godina kompleksi feri jona su se koristili kao vrsta fotokatalizatora u homogenoj fazi degradacije sintetičkih boja, kao i ligandi kompleksa feri jona (OH^- , H_2O , HO_2^{\cdot} , Cl^- , $R-COO^-$, $R-OH$, $R-NH_2$ itd.) koji su aktivni pod dejstvom vidljivog zračenja (*Soon and Hameed, 2011*). U zavisnosti od reagujućeg liganda produkt reakcije mogu biti $\bullet OH$ ili neka druga vrsta radikala, kao što je prikazano u sledećim reakcijama (49) i (50). Moguća je i direktna oksidacija liganda, koja je prikazana na primeru karboksilne kiseline (51) (*Zepp et al., 1992*). pH vrednost ima ključnu logu u efikasnosti foto-Fenton procesa jer određuje koja će se vrsta kompleksa formirati, a različiti kompleksi imaju različita svojstva apsorpcije svetlosti, i reakcija (41) daje različite prinose na različitim talasnim dužinama. Prema tome, pH 2,8 se smatra optimalanim za foto-Fenton tretman, jer na toj pH ne dolazi do precipitacije i dominantan oblik gvožđa u rastvoru je $[Fe(OH)]^{2+}$, koji je ujedno i najviše fotoaktivan feri kompleks.



Dodatno, na višim pH vrednostima, u odsustvu oksalne kiseline, na pH 5 i preko 6 dominantni oblik gvožđa je $Fe(OH)^{2+}$. Dok u prisustvu gvožđe-oksalata na pH 5 dominantni oblici gvožđa su $[Fe^{3+}(C_2O_4)_2]^-$ i $[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{2-}$, dok sa povećanjem pH vrednosti > 6 predominantni oblik gvožđa je $Fe(OH)_2^+$. Međutim, najefektivnija fotoliza se odvija na pH 4 pri kojoj se javljaju dominantni oblici ferioksalatnog kompleksa $Fe(C_2O_4)_2^-$ i $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ (*Balmer and Sulzberger, 1999*).

Takođe, u prisustvu obojene supstance kao što su industrijske boje, zračenje iz vidljivog dela spektra može redukovati Fe^{3+} do Fe^{2+} putem intermolekulskog transfera elektrona iz pobuđenog stanja boje (jed. (52)) i značajno povećati stopu generisanja hidroksil radikala (bojom osetljiva foto-Fenton reakcija) (jed. (52) i (53)) (*Bokare and Choim, 2014*).



Konstante brzine foto-Fenton procesa će se smanjivati sa povećanjem talasne dužine UV zračenja od 254 (UVC) do 365 (UVA). Međutim, u cilju smanjivanja troškova pri upotrebi UVC zračenja sve više se javlja interesovanje za upotrebu zračenja vidljivog dela spektra. Teorijski,

solarno zračenje bi trebalo da pokaže bolje performase posebno u mediteranskim zemljama, gde solarnog zračenja ima u izobilju i lako je dostupno.

Pored gvožđa i drugi prelazni metali takođe mogu katalizovati gore pomenute reakcije (na primer bakar). Reakcioni sistemi, koji koriste bakar kao foto-Fenton katalizator, imaju sličan mehanizam kao i gvožđe i nazivaju se foto-Fentonu slična reakcija (*Ramirez et al., 2010*).

Među obećavajućim katalizatorima za oksidaciju organskih zagađujućih materija su organski ligandi na metalom pilarenom bentonitu, kao što je kompleks ferioksalata, kao i interkalacija gline sa takozvanim kegingkim tipom jona i metal-supstituisanim Al_{13}^{7+} katjonom sa nominalnim sastavom $Fe_xAl_y^{n+}$.

Vrlo bitan faktor u foto-Fenton reakciji predstavlja fotoliza vodonik-peroksida. Naime, dekompozicija vodonik-peroksida može nastati usled upotrebe različitih oblika UV zračenja (*Baxendale and Wilson, 1957*). Proces dekompozicije H_2O_2 može se generalno opisati jednostavnom jednačinom $H_2O_2 \rightarrow 2 \bullet OH$, međutim, fotoliza vodonik-peroksida je mnogo kompleksnija i okarakterisana kvantnim prinosom od približno 1,0-1,5 u širokom opsegu talasnih dužina (od 193 nm do 354 nm).

Dekompozicija vodonik-peroksida data je prema sledećoj jednačini:



Gibsova slobodna energija reakcije (46) je veoma negativna što potvrđuje da je reakcija termodinamički povoljna: $\Delta G_R = -237$ kJ/mol. Entalpija date reakcije je takođe negativna $\Delta H_R = -190$ kJ/mol, pokazujući da je reakcija dekompozicije egzotermna.

Sa fotohemijske tačke gledišta kvantni prinos reakcije 54 iznosi $\approx 1,0$ u širokom opsegu talasnih dužina. Preciznije, fotoliza vodonik-peroksida je efektivna na bilo kojoj talasnoj dužini < 380 nm, na kojoj vodonik-peroksid znatno apsorbuje zračenje (*Lunak and Sedlak, 1992*). Stoga takav kvantni prinos oko jedinice jasno ukazuje na to da su lančane reakcije ometene efektivnim terminalnim procesima $\bullet OH$ i $\bullet OOH$ radikala.

Prikazane su glavne reakcije koje se odvijaju tokom fotolize vodonik-peroksida (*Liao and Gurol, 1995*):

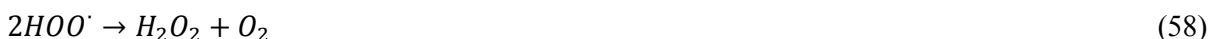
Inicijacija apsorpcijom svetlosti:



Propagacija:



Terminacija:



Dodatno, disproporcija reakcije $\bullet OOH + O_2^{\bullet -}$ doprinosi regeneraciji vodonik-peroksida prema sledećoj reakciji:



Gore navedene reakcije govore da se fotoliza vodonik-peroksida može potpuno kompenzovati reakcijama terminacije i disproporcije koje omogućavaju regeneraciju vodonik-peroksida.

Povećanje pH vrednosti uzrokuje značajno povećanje brzine fotolize vodonik-peroksida. Ovakva pojava se može objasniti da sa povećanjem pH vrednosti dolazi do povećanja brzine reakcije propagacije (jed. (56)). Takođe, produžena fotoliza ne dovodi do kompletne dekompozicije vodonik-peroksida nego umesto toga dolazi do suprotne reakcije, odnosno do ponovnog generisanja i akumulacije vodonik-peroksida. Razlog ove pojave još uvek nije dovoljno razjašnjen, ali je evidentno da kada se dostigne minimalna kritična koncentracija vodonik-peroksida, reakcije fotolize i propagacije (jed. (55) i (56)) su „nadjačne“ reakcijama terminacije i disproporcije (jed. (58) i (59)) usled kojih ne dolazi do reakcije degradacije vodonik-peroksida već se on iznova generiše.

UV fotoliza vodonik-peroksida nije osetljiva na promene temperature, dok se značajno poboljšava sa povećanjem alkalnosti sredine, na primer do pH = 11. Dodano, Fe^{3+} joni od kojih se očekuje da poboljšavaju fotohemijski prinos ne daju nikakav doprinos u brzini fotolize vodonik-peroksida (Cataldo, 2014).

Testovi određivanja kapaciteta generisanja hidroksilnih radikala (RSC)

Slobodni radikali su fundamentalni za svaki biohemijski proces i predstavljaju deo aerobnog života i metabolizma.

Testovi „hvatanja“ radikala simuliraju osnovne mehanizme koji su uključeni u lipidnu oksidaciju merenjem smanjenja stabilnih radikala ili radikala koji se generišu radiolizom, fotolizom ili putem drugih reakcija. Različiti „hvatači“ radikalskih vrsta se koriste kako bi se proučavala uloga slobodnih radikala u biološkim sistemima. Takođe, određeni agensi koji se koriste u terapijske svrhe mogu ispoljiti efikasne efekte u „hvatanju“ slobodnih radikala. Postoje mnoge metode pomoću kojih se mogu utvrditi različite radikalske vrste. Tako na primer sposobnost vodonik-peroksida kao invazivnog hvatača $\cdot OH$ radikala je utvrđena metodom Martínez-Tomé *et al.*, 2001. Takođe, nađeno je da se pri niskim koncentracijama piperin ponaša kao „hvatač“ radikala (Mittal and Gupta, 2000). Jedna od vrlo često korištenih metoda je metoda „hvatanja“ radikalskih vrsta pomoću 2,2-difenil-1-pikrilhidrazina (DPPH). Veoma korisna metoda prilikom utvrđivanja slobodnih radikala je i elektron paramagnetična rezonantna (EPR) spektroskopija (Milan, 2006). Ovom tehnikom se mogu utvrditi radikalske vrste i u suvim uzorcima. Šećer deoksiriboza (2-deoksi-D-riboza) se degradira ukoliko se izloži dejstvu hidroksilnih radikala koji su generisani zračenjem ili Fentonovom reakcijom. Kada se tako nastali proizvodi zagrevaju u kiselim uslovima, formira se malonaldehid koji se može detektovati uz pomoć njegove osobine da reaguje sa tiobarbiturnom kiselinom formirajući ljubičast kompleks. Stoga se na ovakav način deoksiriboza često koristi kako bi se merilo generisanje $\cdot OH$ radikala u biohemijskim sistemima (Halliwell *et al.*, 1987).

Takođe, nekoliko metoda je razvijeno kako bi se izmerio kapacitet „hvatanja“ slobodnih radikala (RSC). Metode su najčešće bazirane na inhibiciji akumulacije oksidovanih produkata, kada je generisanje slobodnih radikalskih vrsta inhibirano dodatkom antioksidanata, što dovodi do redukcije završne faze „hvatanja“ slobodnih radikala. Pouzdan metod određivanja RSC uključuje i merenje nestanka slobodnih radikala, kao što su obojeni radikali, pomoću spektrofotometra (Choi *et al.*, 2002).

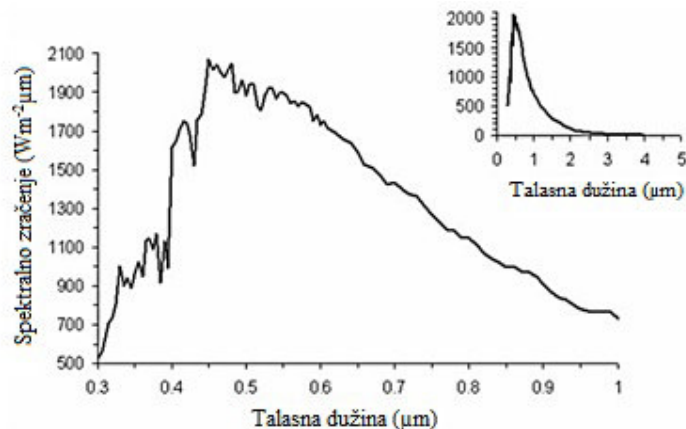
2.3.2.1. Solarno zračenje

Sunce je središte termonuklearnih procesa koje proizvodi veliku količinu energije. Sačinjeno je od vrele gasovite materije, dijametra $1,39 \times 10^9$ m. Energija koju emituje Sunce se naziva solarna energija ili solarno zračenje. Količina energije koju emituje Sunce je toliko velika ($3,8 \times 10^{20}$ MW) da ukoliko bi konvertovali samo 0,1 % solarnog zračenja koje dospe do površine Zemlje u električnu energiju, izlazna snaga bila bi 17300 GW, što je sedam puta veće od globalnog proseka potrošnje energije u 2012. godini (Gavez and Rodrigues, 2009; Kalogirou, 2009; Nwokolo and Ogbulezie, 2018).

Uprkos velikoj distanci između Zemlje i Sunca ($1,5 \times 10^8$ km) znatna količina zračenja, koja iznosi $1,7 \times 10^{14}$ kW, dospe do Zemlje i predstavlja Zemljin primarni prirodni izvor energije. Zračenje putuje brzinom svetlosti (300000 km/s) u vakumu i dolazi do naše planete za 8 min i 20 s. Količina zračenja koja dođe do površine Zemljine atmosfere je 1370 W/m^2 , što predstavlja 1370 J energije koja stiže svake sekunde po m^2 (Burgess, 2009; Gavez and Rodrigues, 2009; Kalogirou, 2009). Međutim, količina primljene energije na određenom geografskom položaju varira sa vremenom: između dana i noći zbog zemljine rotacije i između godišnjih doba zbog zemljine orbite. Takođe, varira i sa položajem na Zemlji, usled promena u uglu sunčevih zraka sa geografskom dužinom i širinom. Stoga, količina primljene solarne energije na određenom geografskom položaju i u određeno vreme zavisi od položaja Sunca i Zemlje. Takođe, solarno zračenje koje dopire do Zemlje se rasipa prolazeći kroz atmosferu. U proseku manje od polovine ovog zračenja dospe do površine Zemlje, čak i pri vedrom nebu približno oko 20-30 % zračenja se izgubi. Stoga, dobro poznavanje optičkih osobina atmosfere je neophodno kako bi se modelovalo rasipanje zračenja. Uloga oblaka je od najveće važnosti. Optički tanki oblaci dozvoljavaju malim proporcijama zračenja da dođu do zemljine površine, dok optički debeli oblaci stvaraju zamračenje blokiranjem zračenja prema površini Zemlje. Pri vedrom vremenu vodena para i aerosoli najviše doprinose rasipanju zračenja. Stoga, pun efekat zračenja od 1370 W/m^2 možemo dobiti samo za deo dana, dok prosečno zračenje na Zemlji iznosi 340 W/m^2 .

Polovina zračenja se nalazi u vidljivom delu elektromagnetnog spektra, koje proizvodi dnevnu svetlost vidljivu ljudskom oku. Drugi delovi zračenja pripadaju blizu infracrvenog i UV dela spektra. Ovakva spektralna distribucija se menja kako zračenje prolazi kroz atmosferu usled prisustva gasova i aerosoli (Gavez and Rodrigues, 2009).

Količina zračenja integrisana u celom spektru naziva se ukupno zračenje. Emitovano sunčevo zračenje zauzima veoma veliki deo spektra od x-zračenja do infracrvenog. Uprkos tome 99,9% emitovanog zračenja se nalazi između $0,2 \mu\text{m}$ i $8 \mu\text{m}$, a 98% između $0,3 \mu\text{m}$ i $4 \mu\text{m}$. Slika 4 prikazuje spektralnu distribuciju sunčevog zračenja za opsege talasnih dužina $0,3$; 1 i $5 \mu\text{m}$.

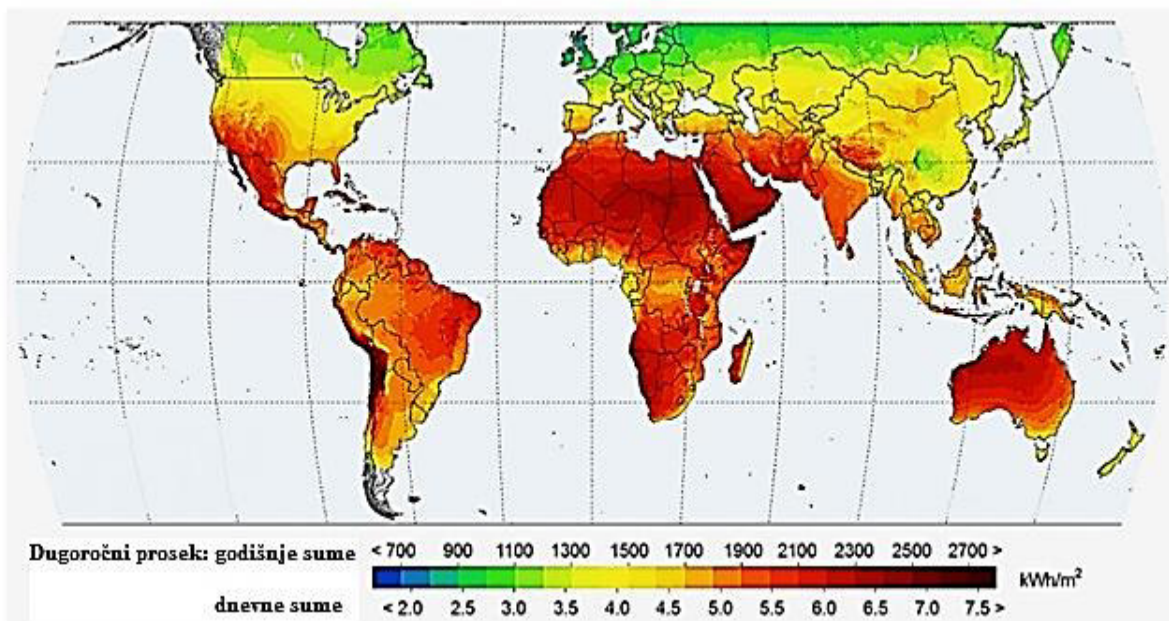


Slika 4. Spektralna distribucija sunčevog zračenja za talasne dužine $0,3$ - $0,1 \mu\text{m}$ (centralni grafik) i 0 - $5 \mu\text{m}$ (grafik gornji desni ugao) (Gavez and Rodrigues, 2009)

Spektralna distribucija predstavlja kolika količina energije se nalazi na odgovarajućoj talasnoj dužini. Veoma veliki deo energije se nalazi u vidljivom delu spektra (0,39; 0,76 μm). Spektar se razlikuje od Plankove spektralne krive, posebno pri talasnim dužinama manjim od 0,8 μm . Prikazuje brojne linije usled selektivne apsorpcije i emisije na Suncu. Spektralna distribucija se može menjati prema nivou solarne aktivnosti, posebno na malim talasnim dužinama.

Solarno zračenje varira usled varijacije u razdaljini između Sunca i Zemlje, takođe, postoje i dnevne varijacije usled različite sunčeve aktivnosti, ali su one u manjoj meri izražene (Gavez and Rodrigues, 2009).

Da bi procenili izvodljivost i profitabilnost solarne energije na određenoj lokaciji, moraju se izvesti studije kako bi se izmerila ili procenila količina zračenja koja je stvarno dostupna na određenom mestu tokom godine. Usled velikih varijabilnosti uslova zračenja iz godine u godinu takve studije moraju biti zasnovane na podacima prikupljenim od najmanje pet godina da bi se smatrali statistički značajnim. Slika 5 prikazuje distribuciju solarnog zračenja u celom svetu, iako zračenje može lokalno varirati u sled različitih mikroklima itd.



Slika 5. Mapa globalnog sunčevog zračenja (Kannann and Vakeesan, 2016)

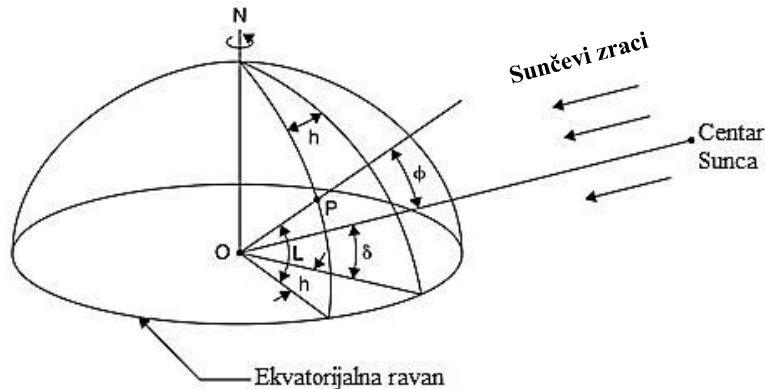
Zemlja napravi rotaciju oko svoje ose svaka 24 h, a oko Sunca joj je potrebno približno 365,25 dana. Ova revolucija nije kružna već prati elipsu sa Suncem u centru (slika 7). Ekcentričnost (e) zemljine orbite je vrlo mala i jednaka je 0,01637, stoga je orbita Zemlje oko Sunca skoro kružna. Razdaljina između Sunca i Zemlje (R) u perihelu (najkraća udaljenost, 3. januara) i apelionu (najveća udaljenost, 4. jula) se izražava:

$$R = a(1 \pm e) \quad (60)$$

gde je a distanca između Sunca i Zemlje i iznosi $149,5985 \times 10^6$ km.

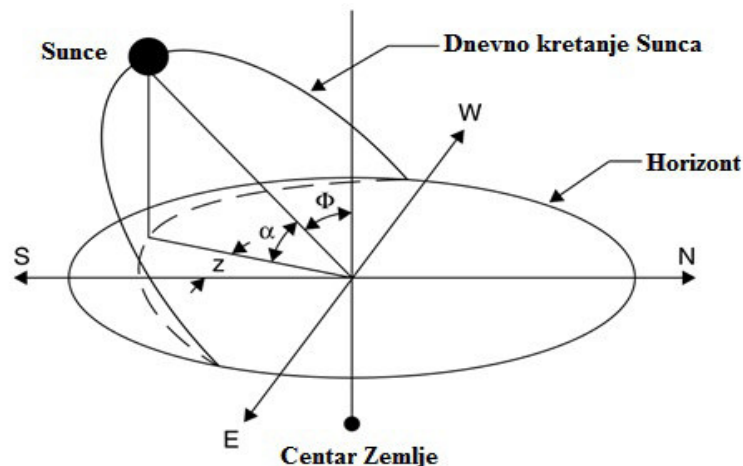
Znak plus u jednačini 60, za datu distancu Zemlja-Sunce je kada je Zemlja u apelionu, dok je znak minus za period kada je u perihelu (Monteith and Unsworth; 2008; Kalogirou, 2009).

Kada želimo da odredimo položaj Zemlje u odnosu na Sunce koristimo sferne koordinatne uglove. Položaj Sunca u odnosu na posmatrača na Zemlji se može u potpunosti opisati pomoću dva astronomska ugla: solarne altitute (α) i solarnog azimuta (z) (slika 7). Međutim, pre definisanja ovih uglova nepohodno je definisati solarnu deklinaciju i časovni ugao (slika 6) (Monteith and Unsworth; 2008; Kalogirou, 2009).



Slika 6. Definicija geografske širine, časovnog ugla i sunčeve deklinacije (Kalogirou, 2009)

Osa oko koje Zemlja rotira (polarna osa) je uvek nagnuta pod uglom od $23,45^\circ$ od ekliptične ose, koja je normalna na ekliptičnu ravan. Ekliptična ravan je ravan orbite Zemlje oko Sunca. Solarna deklinacija je ugaona daljina sunčevih zraka na severu (ili jugu) ekvatora (severna je pozitivna). Ona predstavlja ugao (δ) između Sunce-Zemlja centralne linije i projekcije ove linije na ekvatorijalnu ravan. Deklinacije severno od ekvatora su pozitivne, dok su južne negativne. Deklinacija se kreće od 0° pri prolećnoj ravnodnevnicu do $+23,45^\circ$ pri letnjoj dugodnevnicu, 0° pri jesenjoj ravnodnevnicu i $-23,45^\circ$ pri zimskoj kratkodnevnicu (Kalogirou, 2009).



Slika 7. Apsolutni dnevni put Sunca preko neba od izlaska do zalaska Sunca (Kalogirou, 2009)

Časovni ugao (h) neke tačke na površini Zemlje definiše se kao ugao kroz koji bi se Zemlja okrenula kako bi direktno dovela meridijan date tačke ispod Sunca. Na slici 6 prikazan je časovni ugao za tačku P kada se meri ugao na ekvatorijalnoj ravni Zemlje između projekcije OP i projekcije centra Sunce-Zemlja na centralnu liniju. Časovni ugao je 0° na solarnom podnevu i menja se 15°

svakog sata od pozitivnog (jutro) do negativnog (veče). Solarno podne se odnosi na pravo solarno vreme, što može biti izračunato iz lokalnog standardnog vremena, lokalne geografske dužine i ugla dana. U suštini solarno vreme u trenutku kada Sunce dostigne najvišu tačku u toku dana naziva se podne.

Solarna altituda (α) je ugao između sunčevih zraka i horizontalne ravni (slika 7). Dok je solarni zenit ugao, Φ , ugao između sunčevih zraka i vetikale (Kalogirou, 2009).

$$\Phi + \alpha = \frac{\pi}{2} = 90^\circ \quad (61)$$

Solarni azimut ugao, z , je ugao sunčevih zraka izmeren sa horizontalne ravni iz pravca juga (za severnu i južnu hemisferu).

Solarni incidentni ugao, θ , je ugao između sunčevih zraka i normale na površinu. Za horizontalnu ravan incidence ugao i zenit ugao su isti (Kalogirou, 2009).

2.3.2.2. Solarno zračenje na Zemlji

Kao posledica slabljenja, zračenje ima dva različita oblika kretanja ka zemljinoj površini. Direktno zračenje (I_B) dolazi iz pravca solarnog diska uz malu količinu rasutog zračenja. Difuzno zračenje (I_D) određuje svo ostalo zračenje koje se rasipa putem refleksije ili transmisije ili oblaka. Ukupno direktno i difuzno zračenje se naziva totalno ili globalno zračenje (I_G), mereno na horizontalnoj površini (Iqbal, 1983).

Solarno zračenje koje pada na neku površinu ne zavisi samo od geometrijskih odnosa već i od atmosferskih uslova. Stoga je od velike važnosti da se pri izradi matematičkog modela za procenu solarnog zračenja koje pada na površinu reaktora uzmu u obzir oba aspekta kako bi se dobili pouzdani rezultati. Takođe, treba napomenuti da proračuni bazirani samo na proceni ili merenju direktnog zračenja i geometrijskih odnosa prema položaju Sunca i orijentacije reaktora nisu u potpunosti pouzdani usled velikog dela difuznog zračenja koje je prisutno i pri potpuno vedrom vremenu. Ovo se posebno odnosi na proračune pri manjim talasnim dužinama jer se efikasnost procesa rasipanja atmosferskog zračenja povećava sa smanjenjem talasnih dužina. Direktno zračenje I_{BnC} talasne dužine λ koje je stiglo do površine normalne na zrake Sunca je dato u sledećoj jednačini:

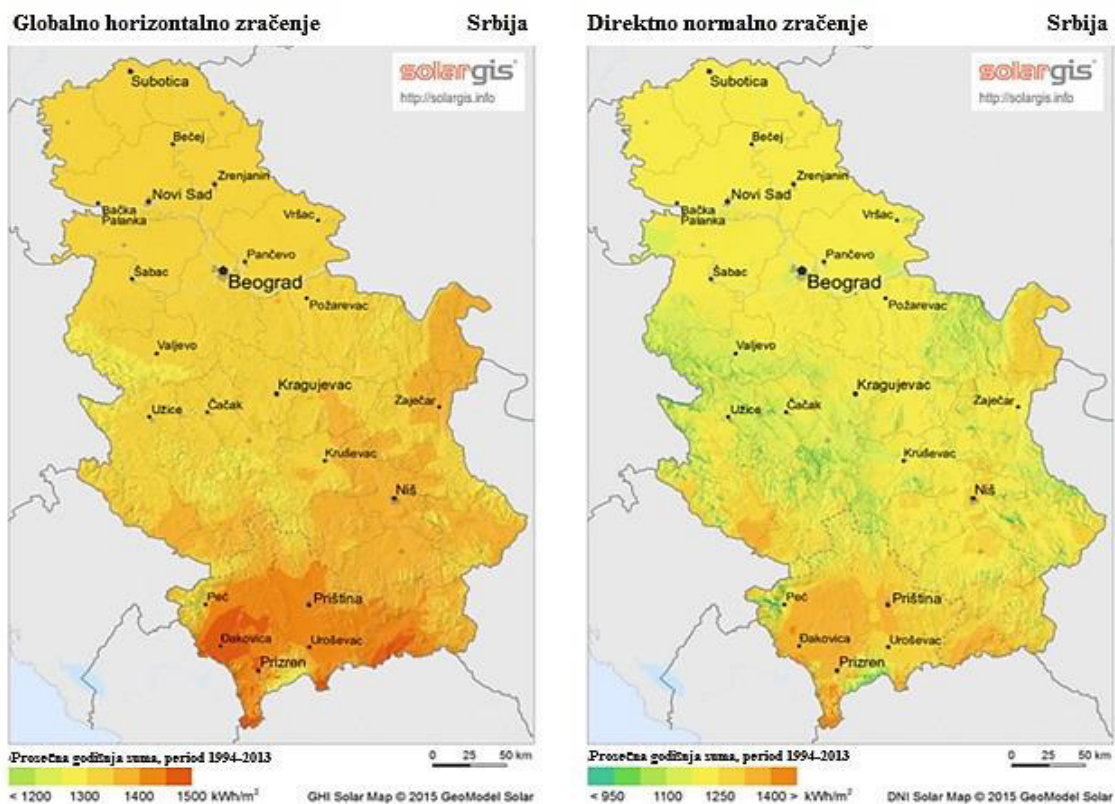
$$I_{Bn\lambda} = I_{on\lambda} + T_{R\lambda} + T_{o\lambda} + T_{n\lambda} + T_{g\lambda} + T_{w\lambda} + T_{a\lambda} \quad (62)$$

gde je $I_{on\lambda}$ zračenje izvan zemljine atmosfere korigovano prema rastojanju između Sunca i Zemlje, ostali faktori predstavljaju prenos različitih redukovanih procesa: Rayleigh rasejavanje ($T_{R\lambda}$), apsorpcija ozonom ($T_{o\lambda}$), NO_2 ($T_{n\lambda}$), ravnomerno izmešani gasovi ($T_{g\lambda}$) i vodena para ($T_{w\lambda}$), kao i postojanje aerosola ($T_{a\lambda}$). Zračenje na Zemlji rezultat je složenog polja zračenja sa neba i trebalo bi ga računati kao integraciju zračenja preko celog nebeskog svoda, stoga ovaj metod podrazumeva obimne računске proračune. Pojednostavljeni modeli podrazumevaju određivanje difuznog zračenja preko istih funkcija prenosa koje se koriste za utvrđivanje direktnog zračenja. Ovo je aproksimacija koja je teorijski opravdana jer prenos funkcija istovremeno predviđa rasuto zračenje kao i procenu udela rasutih fotona preusmerenih nadole. Difuzno zračenje na proizvoljno orijentisanoj nagnutoj površini se smatra zbirom četiri komponente: difuznog zračenja uzrokovanog Rejljevimi rasipanjem, rasipanjem usled aerosoli i neba, i povratno rasipanje. Za proizvoljno orijentisane nagnute površine moraju se uzeti u obzir sva geometrijska razmatranja, kao što su kosinusno smanjenje u odnosu na incidentni ugao direktnog zračenja ili da nagnuta površina prima difuzno zračenje samo dela nebeskog svoda. Kod nagnutih površina za model moraju biti obezbeđeni ne samo atmosferski uslovi, već i spektralni zemaljski albedo (Iqbal, 1983).

2.3.2.3. Sunčevo zračenje u Srbiji

Potencijal sunčeve energije predstavlja 16,7% od ukupno iskoristivog potencijala obnovljivih izvora energije u Srbiji. Energetski potencijal sunčevog zračenja je za oko 40% viši u Srbiji nego u Srednjoj Evropi, dok je intenzitet sunčeve radijacije među najvećima u Evropi. Podaci pokazuju da je prosečno trajanje insolacije 2,071 sati, odnosno oko 270 sunčanih dana, a oko 70% se stvara od aprila do septembra. Kada se uzmu u obzir prosečne vremenske prilike, zagađenje atmosfere i vlaga, na ovim prostorima je stvarna prosečna energija zračenja oko 3,5 kWh/m² na dan. Ovo su vrednosti koje pouzdano osiguravaju masovno i ekonomično korišćenje solarne energije (<https://www.energetskiportal.rs/obnovljivi-izvori-energije/energija-sunca/>).

Prosečna dnevna energija globalnog zračenja za ravnu površinu u toku zimskog perioda kreće se između 1,1 kWh/m² na severu i 1,7 kWh/m² na jugu, a u toku letnjeg perioda između 5,4 kWh/m² na severu i 6,9 kWh/m² na jugu. U cilju poređenja, prosečna vrednost globalog zračenja za teritoriju Nemačke iznosi oko 1000 kWh/m²/godišnje, dok prosečna vrednost energije zračenja iznosi od 1200 kWh/m²/godišnje u severozapadnoj Srbiji, do 1550 kWh/m²/godišnje u jugoistočnoj Srbiji, dok u centralnom delu iznosi oko 1400 kWh/m²/godišnje. Broj časova sunčevog zračenja na teritoriji Srbije iznosi između 1500 i 2200 časova godišnje (slika 8). Podaci pokazuju da je prosečno trajanje insolacije 2,071 sat, odnosno oko 270 sunčanih dana, a oko 70% se generiše od aprila do septembra.



Slika 8. Prikaz globalnog i direktnog zračenja na teritoriji Srbije
(<https://www.energetskiportal.rs/obnovljivi-izvori-energije/energija-sunca/>)

Najpovoljnije oblasti u Srbiji beleže veliki broj sunčanih sati, a godišnji odnos stvarne ozračenosti i ukupne moguće ozračenosti je približno 50%. U tabeli 4 predstavljene su srednje dnevne sume energije globalnog sunčevog zračenja na horizontalnu površinu za pojedina mesta u Srbij

Tabela 4. Srednje dnevne sume energije globalnog sunčevog zračenja na horizontalnu površinu u kWh/m², za pojedina mesta u Srbiji

Mesto	Mesec												Ukupno godišnje	Srednje godišnje
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII		
Beograd	1,40	2,20	3,35	4,85	6,00	6,45	6,75	6,00	4,65	3,05	1,60	1,15	1446,80	3,96
Zrenjenin	1,30	2,15	3,45	4,90	6,05	6,35	6,55	5,90	4,45	2,95	1,45	1,05	1419,45	3,89
Kikinda	1,00	2,05	3,55	5,10	6,40	6,55	6,85	5,95	4,45	3,00	1,50	1,05	1456,50	3,99
Vršac	1,00	2,00	3,35	4,40	6,00	6,40	6,55	6,85	4,60	3,00	1,55	1,00	1424,75	3,90
Dolovo	1,30	2,05	3,40	4,80	5,85	6,20	6,55	6,00	4,55	3,00	1,55	1,05	1412,05	3,87
Sombor	1,35	2,15	3,35	4,85	5,95	6,30	6,15	5,65	4,20	2,80	1,35	1,40	1387,35	3,80
Palić	1,30	2,10	3,45	5,00	6,15	6,25	6,35	5,85	4,30	2,85	1,40	1,15	1407,40	3,80
Vrbas	1,45	2,35	3,45	4,80	5,90	6,15	6,40	5,70	4,35	2,95	1,45	1,20	1406,85	3,82
Novi Sad	1,45	2,35	3,20	4,65	5,80	6,20	6,35	5,75	4,40	2,90	1,45	1,20	1392,64	3,82
Čuprija	1,55	2,35	3,50	5,00	6,10	6,15	6,65	6,10	5,15	3,40	1,80	1,30	1495,40	4,10
Kruševac	1,65	2,55	3,50	4,90	5,95	6,05	6,45	5,90	5,10	3,30	1,80	1,35	1519,85	4,10
Niš	1,75	2,60	3,45	5,00	6,10	6,35	6,70	6,15	6,35	3,45	1,85	1,50	1531,40	4,20
Kuršumlija	2,15	3,00	3,60	5,05	5,85	6,05	6,55	6,10	5,30	3,50	2,00	1,75	1550,50	4,25
Peć	1,85	2,95	3,70	4,85	5,95	6,15	6,75	6,15	4,90	3,65	2,25	1,60	1546,25	4,24
Priština	1,85	2,90	3,70	5,25	6,30	6,60	6,95	6,30	5,10	3,35	1,90	1,60	1578,25	4,32
Vranje	1,70	2,70	3,00	5,15	6,15	6,40	6,50	6,35	5,25	3,45	1,85	1,50	1543,40	4,23
Prizren	1,50	2,45	3,50	4,80	5,90	6,65	7,20	6,55	4,85	3,15	1,70	1,35	1512,25	4,14
Loznica	1,50	2,30	3,05	4,35	5,30	5,75	6,15	5,60	4,30	2,80	1,45	1,20	1333,50	3,65
Kraljevo	1,60	2,50	3,35	4,95	5,90	6,20	6,60	6,05	4,65	3,05	1,65	1,35	1458,40	4,00
Kragujevac	1,50	2,40	3,35	4,80	5,85	6,10	6,45	5,90	4,85	3,30	1,70	1,30	1447,85	3,97
Smederevska Palanka	1,45	2,30	3,35	4,95	6,00	6,30	6,55	5,95	4,85	3,20	1,70	1,20	1418,80	3,89
Smederevo	1,45	2,25	3,40	4,80	5,70	6,30	6,50	5,95	4,75	3,15	1,65	1,10	1432,75	3,93
Negotin	1,35	2,05	3,25	4,85	6,05	6,60	6,95	6,25	4,75	2,90	1,45	1,20	1453,35	3,98
Crni Vrh	1,40	2,15	3,15	4,65	5,70	6,05	6,50	5,85	4,85	3,10	1,60	1,15	1393,10	3,82
Zaječar	1,50	2,25	3,25	4,80	6,05	6,45	6,95	6,30	4,95	2,95	1,50	1,30	1498,05	4,02
Valjevo	1,45	2,25	3,10	4,40	5,35	5,95	6,35	5,75	4,45	2,95	1,50	1,20	1362,60	3,73
Užička Požega	1,35	2,15	3,15	4,40	5,20	5,40	5,70	5,10	4,00	2,25	1,45	1,10	1266,35	3,47
Zlatibor	1,50	2,30	3,10	4,35	5,10	5,65	5,90	5,35	4,30	2,75	1,60	1,30	1316,40	3,61

Svi ovi podaci jasno pokazuju da Srbija raspolaže resursima energije sunčevog zračenja znatno iznad evropskog proseka uz izuzetno povoljan sezonski raspored i da je njeno efikasno i dugoročno korišćenje neophodno osmisliti u bliskoj budućnosti, između ostalog, i zbog usklađivanja sa evropskim merama i planovima u vezi obnovljivih izvora energije.

Korišćenje i razvoj solarne tehnologije bi omogućio Srbiji da iskoristi svoje klimatske resurse, ali i istraživačke i industrijske potencijale. S druge strane, zbog nedovoljne energetske efikasnosti u Srbiji, izuzetno nepovoljne ekonomske situacije te nestabilnih cena fosilnih goriva, ali i čestih povećanja cena električne energije, trebalo bi što pre početi sa primenom solarne tehnologije uz stvaranje odgovarajuće strategije.

Takođe, kako je Srbija u grupi zemalja čija potrošnja energije, naročito električne, nije previše racionalna, potrebno je povećati interesovanje za obnovljive izvore energije i omogućiti edukovanje stanovništva o značaju i prednostima energetske efikasnosti i košćenju solarne energije. Posebno treba naglasiti ekonomski aspekt, ali i uticaj na očuvanje životne sredine (slika 9).



Slika 9. Poređenje različitih izvora energije sa godišnjom energijom Sunca (<https://www.energetskiportal.rs/obnovljivi-izvori-energije/energija-sunca>)

2.3.2.4 Solarni reaktori

Solarni energetska kolektori su specijalna vrsta izmenjivača toplote koji transformišu energiju solarnog zračenja u internu energiju transportnog medijuma. Glavna komponenta svakog solarnog sistema je solarni kolektor. On predstavlja uređaj koji apsorbuje dolazeće solarno zračenje, transformiše ga u toplotu i prenosi do fluida (obično voda, vazduh ili ulje) prolazeći kroz kolektor. Tako na primer, sakupljena solarna energija koja se prenosi od cirkulišućeg fluida do termalnog energetskeg rezervoara, može se posle koristiti tokom noći ili tokom oblačnih dana.

Solarni kolektori se u osnovi dele prema tome da li se kreću (koji prate Sunce po jednoj ili po dve ose) ili se ne kreću kao i prema radnoj temperaturi (Kalogirou, 2009). Stoga, postoje dva tipa solarnih kolektora: nekoncentrujući ili stacionarni i koncentrujući. Nekoncentrujući reaktori imaju istu površinu za zaustavljanje i apsorbovanje solarnog zračenja, dok koncentrujući solarni reaktori koji prate Sunce imaju konkavnu reflektujuću površinu koja zaustavlja i fokusira sunčeve zrake na manju površinu, time povećavajući fluks zračenja. Koncentrujući reaktori su pogodni za primenu pri visokim temperaturama. Solarni kolektori se mogu dizajnirati prema tipu fluida za prenos toplote (voda, tečnost koja ne mrzne, vazduh, ulje za prenos toplote) i prema tome da li su pokriveni slojem stakla ili nisu (Kalogirou, 2009).

Stacionarni kolektori

Stacionarni kolektori su trajno fiksirani u svom položaju i ne prate Sunce. Postoje tri glavna tipa ovih reaktora (Kalogirou, 2009):

1. kolektori sa ravnim tanjirom (eng., flat-plate collectors, FPCs)
2. stacionarni parabolični kolektor (eng., stationary compound parabolic collector, CPCs)
3. kolektor sa evakuisanom cevi (eng., evacuated tube collector, ETCs)

Koncentrujući kolektori koji prate Sunce

Prevođenje solarne energije u toplotu može se povećati smanjenjem površine reaktora, čime se smanjuju i gubici toplote. Temperature daleko iznad onih koje su dostižne upotrebom kolektora sa ravnim tanjirima se mogu dostići ukoliko se velika količina energije koncentriše na relativno maloj površini. Ovo se postiže umetanjem optičkog uređaja između izvora zračenja i površine koja apsorbuje energiju (Kalogirou, 2009). Prednosti i nedostaci koncentrujućih reaktora u odnosu na konvencionalne reaktore sa ravnim tanjirom su:

Prednosti:

1. Sa koncentrorima moguće je postići termodinamičku skladnost između nivoa temperature i zadatog zadatka. Zadatak može biti upravljanje termičkim, termodinamičkim ili drugim uređajima na višim temperaturama.
2. Termalna efikasnost je veća usled male zone gubitka toplote u odnosu na područje prijelnika
3. Reflektujuća površina zahteva manje materijala i strukturno je jednostavnija u odnosu na kolektore sa ravnim tanjirom, stoga je za koncentrujuće kolektore cena po jedinici solarne koncentrujuće površine manja.

4. Posедуje relativno malu prijemnu površinu po jedinici prikupljene solarne energije, smanjujući time gubitke toplote i povećavajući efikasnost, što ga čini ekonomski održivim.

Nedostaci:

1. Sistem koncentrataora apsorbuje vrlo malo difuznog zračenja, u zavisnosti od odnosa koncentracija.
2. Neke vrste koncentrataora nisu u mogućnosti da prate Sunce.
3. Reflektujuća površina vremenom može izgubiti svoje reflektujuće karakteristike što zahteva periodično čišćenje i obnavljanje.

U koncentrišućim kolektorima se mogu odvijati solarni termalni procesi u cilju postizanja odgovarajuće temperature kao i solarni fotohemijski procesi u cilju pokretanja fotohemijske reakcije.

Koncentratori mogu biti reflektori i refraktori, mogu biti cilindrični ili parabolični, i mogu biti kontinualni ili segmentni. Prijemnici mogu biti konveksni, konkavni, ravni, cilindrični i mogu biti prekriveni ili neprekriveni slojem stakla.

Zbog kretanja Sunca ovi reaktori moraju pratiti njegovo kretanje. Ono se može pratiti pomoću dve metode. Prva je altazimut metoda koja podrazumeva kretanje po altitudi i azimutu. Ova metoda omogućava koncentratore da potpuno prati Sunce. Druga metoda predstavlja kretanje po jednoj osi, tada reaktor prati Sunce u samo jednom pravcu od istoka ka zapadu ili od severa ka jugu. Ovakvu metodu koriste parabolični reaktori (PTC). Ovakvi sistemi zahtevaju kontinualno i tačno podešavanje kako bi nadoknadili promene u orijentaciji Sunca (Kalogirou, 2009).

Kod koncentrataora solarna energija se optički koncentriše pre njenog prelaska u toplotu. Koncentrisanje se obezbeđuje refleksijom ili refrakcijom solarnog zračenja upotrebom ogledala ili sočiva. Reflektovana ili refraktovana svetlost se koncentruje u fokusoju zoni, time povećavajući energetska fluks u ciljanom prijemu. Kolektori se takođe mogu podeliti i na tzv. *imaging* i *non-imaging* kolektore, u zavisnosti od toga da li se lik Sunca (izvora) fokusira na prijemu. U kategoriju *imaging* tipova kolektora spadaju:

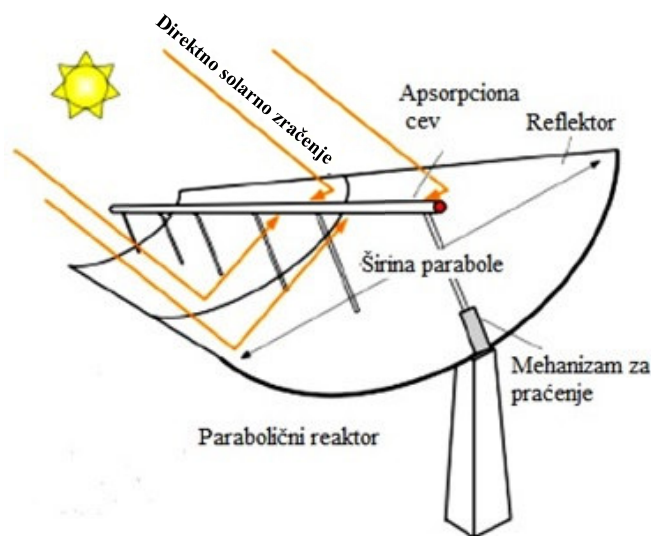
1. Parabolični kolektor (eng. parabolic trough collector, PTC)
2. Linearni Frenel reflektor
3. Parabolični tanjir
4. Centralni prijemu

Dodatne prednosti koncentrujućih kolektora su i njihova mogućnost da tokom letnjeg perioda godine, kada Sunce izlazi na istoku, koncentratori koji su orijentisani istok-zapad mogu da primaju zračenje direktno od Sunca pre nekoncentrujućih kolektora, koji tada mogu primati samo difuzno zračenje. Stoga, u relativno oblačnim predelima, koncentrujući kolektori mogu sakupiti više zračenja po jedinici površine u odnosu na nekoncentrujuće kolektore.

Dobar reaktor je potreban kako bi se obezbedilo dobro prenošenje visokih temperatura uz dobru efikasnost i dobre performanse. Sistemi laganih konstrukcija i jeftinih tehnologija za procese koji dostižu temperature do 400°C mogu se postići upotrebom PTC. Parabolični kolektori mogu proizvoditi temperature od 50°C do 400°C (Kalogirou, 2009).

2.3.2.5. Parabolični kolektor (PTC)

Parabolični kolektori se prave savijanjem reflektujućeg materijala u oblik parabole (slike 10,11). Crna metalna cev prekrivena staklenom cevi kako bi se smanjili gubici toplote se nalazi u fokusnoj liniji prijemnika. Nedostatak staklene cevi je što reflektovana svetlost mora proći kroz staklo pre nego što stigne do absorbera uz gubitke prenosa od 0,9 kada je staklo čisto. Stoga staklena cev obično ima antireflektni omotač kako bi se poboljšala prenosivost. Kada se parabola okrene prema Suncu paralelni upadni zraci se reflektuju na prijemnu cev. Koncentrovano zračenje dolazi do cevi i zagreva fluid koji cirkuliše kroz nju, transformišući zračenje u toplotu (Kalogirou, 2009).



Slika 10. Parabolični reaktor
(Cabrerera et al., 2013; Spasiano et al., 2015)

Kolektor može biti orijentisan istok-zapad, prateći Sunce od severa ka jugu ili sever-jug kada prati Sunce od istoka ka zapadu. U podne je ceo kolektor izložen Suncu i maksimalno koncentruje zračenje, međutim, tokom ranih i kasnih sati u toku dana performanse kolektora su smanjene usled velikih incidentnih uglova. Tokom godine polje reaktora orijentisano sever-jug obično koncentriše više energije u odnosu na reaktore orijentisane istok-zapad. Međutim, reaktori orijentisani sever-jug više energije sakupe tokom leta nego zimi, dok oni orijentisani istok-zapad više enregije sakupe

tokom zime u odnosu na leto uz konstantniju godišnju proizvodnju. Stoga orijentacija reaktora zavisi od njegove primene i perioda godine u kom je potrebno više energije (Kalogirou, 2009).



Slika 11. Polja solarnih paraboličnih reaktora

(<http://www.sunwindenergy.com/news/new-parabolic-trough-collector-3m-and-gossamer/>;
<https://phys.org/news/2007-05-parabolic-trough-solar-collector-energy.html>)







Dok se solarni termalni procesi baziraju na sakupljanju velike količine fotona svih talasnih dužina kako bi se postigla odgovarajuća temperatura, solarni fotohemijski procesi se baziraju na sakupljanju samo visoko energetske fotone kratkih talasnih dužina koji pokreću fotohemijsku reakciju. Većina fotohemijskih procesa koristi UV ili UV blisku sunčevu svetlost (300-400 nm), međutim, u nekim fotohemijskim procesima sunčeva svetlost do 500 nm može biti apsorbirana. Takođe, heterogena foto-Fenton fotokataliza koristi sunčevu svetlost do 580 nm. Sunčeva svetlost preko 600 nm se ne koristi u fotohemijskim procesima. Specifičnost hardvera koji se koristi za solarne fotohemijske procese je veoma sličan onom koji se koristi za termalnu primenu, takođe, oba fotohemijska sistema imaju isti konvencionalni dizajn. Jedina razlika je u tome što kod fotohemijskih procesa fluid mora biti direktno izložen solarnom zračenju, stoga apsorber mora biti transparentan za delovanje fotona. Temperatura obično nije značajna za fotohemijske procese, stoga nema potrebe za izolacijom (Malato et al., 2002; Kalogirou, 2009).

PTC solarni reaktori su najefikasniji u tretmanu otpadnih voda. Sastoje se od konstrukcije koja nosi reflektujuću koncentrišuću paraboličnu površinu. Poseduju jedan ili dva motora koji kontrolišu sistem za praćenje Sunca oko jedne ili dve ose, što omogućava da površina kolektora bude pravolinijska u odnosu na sunčeve zrake, čime se postiže refleksija i koncentracija svog sunčevog zračenja na apsorpcionu cev koja se nalazi u fokusu parabole (Kalogirou, 2009; Tanveer and Tezcanli Gayer, 2013).

PTC koriste samo direktno sunčevo zračenje, i termalna energija koja se sakupi tokom koncentrovanja zračenja se može simultano koristiti za druge aplikacije. Reaktor je mali, i prima veliku količinu energije po jedinici zapremine. Protok je turbulentan stoga volatilne komponente ne isparavaju, tako da je rukovanje i kontrolisanje tečnosti koju treba tretirati jednostavno i jeftino. Glavna prednost proizilazi iz povećanog intenziteta incidentnog zračenja, što omogućava manja fotokatalistička opterećenja u odnosu na druge fotoreaktore sa istim područjem sakupljanja solarne energije. Ovo rezultuje zahtevima za manjim dijametrima cevi, što znači da radni pritisci mogu biti veći, a količina konstrukcionog materijala manja. Glavni nedostaci su da kolektor koristi samo direktno zračenje (što znači da nisu efikasni pri oblačnom vremenu), da su skupi zbog sistema za praćenje, imaju malu optičku i kvantnu efikasnost (npr. kod primene TiO_2). Nekoliko različitih

jedinjenja je uspešno degradirano ovom kolektorom: hrom (VI), dihloracetatna kiselina, fenoli, 4-hlorfenol, dihlorfenol, pentahlorfenol, atrazin, i industrijske otpadne vode (Malato et al., 2002; Kalogirou, 2009). Poređenje prednosti i nedostataka koncentrišućih pokretnih (PTC) i stacionarnih kolektora (CPC) kao i nekoncentrišućih (NNC) kolektora zračenja dato je u tabeli 5.

Tabela 5. Poređenje prednosti i nedostataka koncentrišućih pokretnih (PTC) i stacionarnih kolektora (CPC) kao i nekoncentrišućih (NNC) kolektora zračenja (Spasiano et al., 2015)

PTC		NNC		CPC	
					
Manja zapremina reaktora	Veći troškovi (praćenje Sunca)	Nema optičkih gubitaka	Velike zapremine reaktora	Male zapremine reaktora	Umereni troškovi
Veći protok	Samo direktno zračenje	Niska cena (nema reflektujuće površine)	Limiti kod pritisaka	Veći protoci	Umereno stvaranje toplote
Boji transver mase	Optički gubici	Jednostavan dizajn (bez praćenja Sunca)	Mali transver mase (laminarno kretanje)	Bolji transver mase	Teško skaliranje uređaja na veće dimenzije
Manja upotreba katalizatora	Pregrevanje	Direktno i difuzno zračenje	Isparavanje reaktanata	Direktno i difuzno zračenje	
Manja površina reaktora		Bez zagrevanja		Manja upotreba katalizatora	

2.3.2.6. Dizajn i operacije PTC

Većina komponenata solarnog fotohemijškog sistema se pravi od standardnih materijala bez nekih posebnih zahteva, osim reaktora, reflektujuće površine i katalizatora (Malato et al., 2002).

Apsorpciona cev. Fotohemijski reaktor mora imati radni fluid, kao i katalizator, takođe, mora efikasno prenositi solarno UV zračenje uz minimalne padove pritiska u sistemu. Mora obezbediti dobar transfer mase iz fluida na ozračeni fotokatalizator. Mora se uspostaviti adekvatan uniformni protok u reaktoru, jer neuniformni protok dovodi do neuniformnog vremena zadržavanja u reaktoru što smanjuje njegove performanse. Izbor materijala koji su propustljivi na UV zračenje i otporni na njegov destruktivni efekat je ograničen. U solarnom reaktoru se razvijaju visoke temperature tokom izlaganja sunčevom zračenju, stoga reaktori mogu da izdrže visoke letnje temperature. Materijal reaktora mora biti inertan na hemikalije i rezistentan na niske ili visoke pH vrednosti. Kvarc ima odlične UV transmisionne osobine, rezistentan je na temperaturu i hemikalije, ali je skup. Fluoro-polimeri su takođe dobar izbor osim što mu se debljina zida mora povećati zbog održavanja minimalnog pritiska, međutim, time bi se smanjila UV transmisija. Staklo je odličan alternativa za fotoreaktore. Borsilikatno staklo sa niskom sadržajem gvožđa ima dobre transmisionne karakteristike (Malato et al., 2002; Kalogirou, 2009). Nedostaci upotrebe borsilikatnog stakla su apsorpcija u solarnom UV opsegu između 300-400 nm i dodatno smanjenje UV transmisije tokom procesa usled oštećenja solarnim zračenjem (UV solarizacija). Oba efekta su uzrokovana valentnim

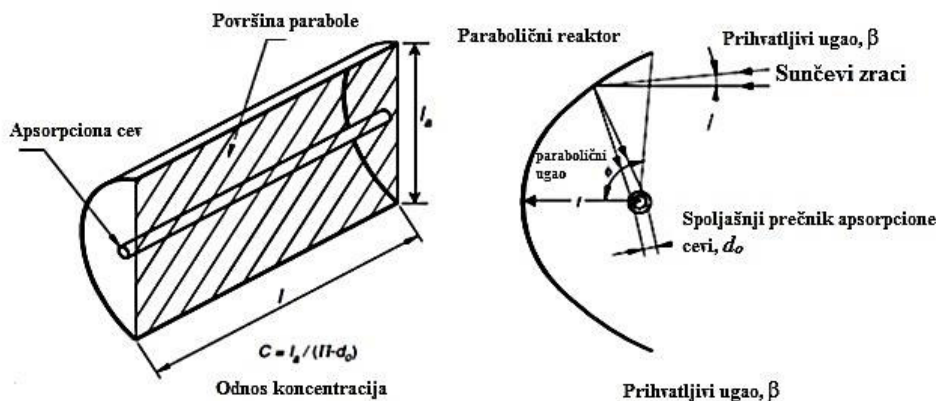
promenama katjona prelaznih metala. Efekat jona gvožđa u staklu je posebno štetan, jer se Fe^{2+} joni oksiduju do Fe^{3+} jona fotonima pri talasnim dužinama manjim od 400 nm. Takođe, Fe^{3+} joni apsorbiraju UV zračenje. Procenjuje se da se poboljšanje transmisije u regionu 300 - 400 nm može ostvariti samo značajnim smanjenjem sadržaja gvožđa do 50 mgkg^{-1} .

Reflektujuća površina. Optički kvalitet reflektujuće površine zavisi od solarne koncentracije. U slučaju PTC reaktora postoje strogi zahtevi, jer niži kvalitet znači i niže troškove proizvodnje. Stoga je aluminijum dobar izbor zbog svojih dobrih reflektujućih osobina i niske cene. Idealna reflektujuća površina mora biti visoko UV reflektujuća, otporna na različite vremenske uslove i jeftina. Trenutno dostupne koje približno odgovaraju ovakvim uslovima su elektro-polirani anodizirani aluminijum i organske plastične folije sa aluminijumskim omotačem (zbog nedostatka rigidnosti moraju se vezivati preko tvrdog supstrata, stoga se 2% reflektivnosti izgubi) (Malato et al., 2002; Kalogirou, 2009).

Apsorpcija zračenja. U fotohemijskim procesima solarno zračenje se apsorbira i prenosi do katalizatora. Katalizatori fiksirani na cevi se ne regenerišu, ali značajno redukuju efikasnost sistema. Nameće se pitanje koliko dugo bi nosač katalizatora trajao u tečnosti. Drugi važan parametar je i prečnik cevi, u oba procesa i homogenom i heterogenom, kako bi se svi fotoni zadržali unutar reaktora i ne bi napustili reaktor bez presretanja ciljane čestice. Intenzitet zračenja utiče na odnos između brzine reakcije i koncentracije katalizatora. Disperzija i apsorpcija zračenja uzrokuju smanjenje gustine fotona skoro eksponencijalno iznad dužine optičke staze unutar suspenzije katalizatora. Pri većim intenzitetima zračenja može biti i veća koncentracija katalizatora. Kada je koncentracija katalizatora prevelika može doći do pojave „skrining“ efekta koji dovodi do zamućenja rastvora i efikasnost procesa opada (Malato et al., 2002; Kalogirou, 2009).

Konstrukcija reaktora

Prilikom konstrukcije PTC reaktora važna su tri parametra: odnos koncentracija, ugao prihvatanja i parabolični ugao (slika 12).



Slika 12. Odnos koncentracije, ugao prihvatanja i parabolični ugao (Ceylan and Ergun, 2014; Goswami and Kreith, 2016)

Odnos koncentracija predstavlja odnos između površine otvora reaktora i ukupne površine apsorpcione cevi, dok je ugao prihvatanja maksimalni ugao koji se može formirati između dva zraka Sunca (Ceylan and Ergun, 2014; Goswami and Kreith, 2016). Na taj način se ovi zraci

odbijaju od parabolične površine i apsorbuju na cevi reaktora. Odnos koncentracija, C , se može prikazati sledećom jednačinom:

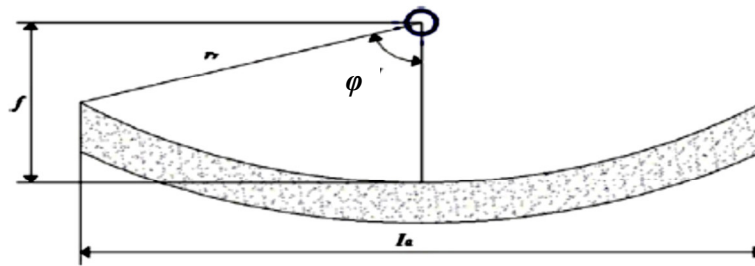
$$C = \frac{l_a l}{\pi d_o l} = \frac{l_a}{\pi d_o} \quad (63)$$

gde je d_o spoljašnji prečnik apsorpcione cevi reaktora, l je dužina parabole reaktora i l_a je širina parabole.

Ukoliko je ugao prihvatanja širok, sistem za praćenje je manje precizan i reaktor ne treba učestalo da menja svoj položaj. Generalno, vrednost odnosa koncentracija za PTC reaktore trebalo bi da iznosi oko 20, dok je maksimalna vrednost oko 70 (Ceylan and Ergun, 2014; Goswami and Kreith, 2016). Manji uglovi prihvatanja odgovaraju visokim vrednostima ovog odnosa i zahtevaju tačne sisteme za praćenje Sunca što povećava troškove procesa. U praksi minimalni ugao prihvatanja je 32° ($0,53^\circ$), jer će svaki manji ugao od ovog uzrokovati gubitak dela solarnog zračenja. Stoga su optimalni uglovi prihvatanja između 1° i 2° .

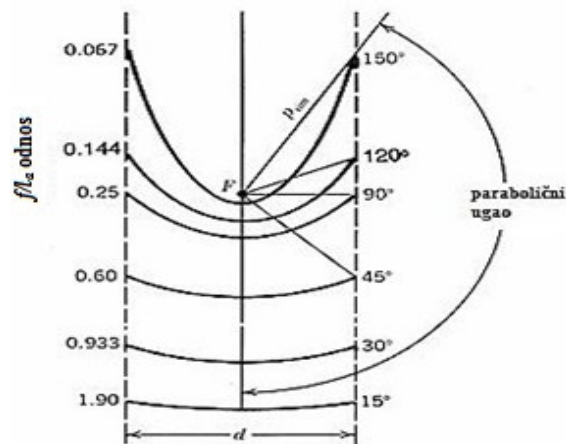
Parabolični ugao, φ , određuje dužinu luka i može se izračunati prema jednačini 64, kao funkcija žižine daljine parabole, f , i otvora parabole (širine parabole) l_a (slika 13).

$$\frac{l_a}{4f} = \tan \frac{\varphi}{2} \quad (64)$$



Slika 13. Parabolični ugao i dužina luka
(Ceylan and Ergun, 2014; Goswami and Kreith, 2016)

Obično su vrednosti paraboličnog ugla za PTC reaktor između 70° i 110° , dok manji uglovi nisu preporučeni, jer je parabola sa malim paraboličnim uglovima relativno ravna i fokusna dužina je dugačka u poređenju sa prečnikom otvora parabole (slika 14).



Slika 14. Segmenti parabole koji imaju isti fokus i istu širinu parabole
(Ceylan and Ergun, 2014; Goswami and Kreith, 2016)

Kada se izabere određeni deo parabolične krive, visina h se može definisati kao maksimalno rastojanje od centra (vrha) parabole do linije koja je povučena preko otvora parabole. Pomoću žižne daljine i prečnika otvora, visina parabole se može izračunati na osnovu sledeće formule:

$$h = \frac{la^2}{16f} \quad (65)$$

Još jedna osobina parabole koja može biti od koristi u razumevanju dizajna solarnog koncentratora je dužina luka parabole, l . Može se izračunati na osnovu jednačine (66) integrišući diferencijalni segment ove krive i primenjujući limite $x = h$ i $y = d/2$ (Ceylan and Ergun, 2014; Goswami and Kreith, 2016).

$$l = \left[\frac{d}{2} \sqrt{\left(\frac{4h}{d}\right)^2 + 1} \right] + 2f \ln \left[\frac{4h}{d} + \sqrt{\left(\frac{4h}{d}\right)^2 + 1} \right] \quad (66)$$

2.3.3. Optimalni uslovi Fenton i foto-Fenton procesa

Sastav voda može uticati na brzinu i stehiometriju reakcije, usled pojave adsorpcije na aktivnim površinama čvrstih katalizatora i različitih efekata samih rastvora. Tako proces može imati visoku efikasnost degradacije polutanata u jednoj vrsti vode dok u drugoj može biti manje efikasan. Ključni faktori koji utiču na Fenton proces predstavljaju reagensi kao i reakcioni uslovi. Stoga, kako bi se postigla maksimalna efikasnost Fenton reakcije, potrebno je optimizovati parametre reakcije za svaki tretman.

Efekat koncentracije reagenasa

Odgovarajuća koncentracija gvožđa i vodonik-peroksida je od izuzetnog značaja za Fenton proces. Višak ili nedostatak ovih reaktanata može značajno smanjiti efikasnost procesa (Bautitz and Nogueira, 2007). Upotrebom odgovarajuće koncentracije reagenasa sprečavaju se dodatni troškovi kao i poteškoće pri uklanjanju viška gvožđa iz efluenta. U Fentonovom procesu prisustvo vodonik-peroksida je značajno jer je on glavni izvor hidroksilnih radikala (Bobu et al., 2008). Međutim, usled efekta vodonik-peroksida da se pri visokim koncentracijama ponaša kao hvatač hidroksilnih radikala, i njegove osobine da se razlaže na kiseonik i vodu, potrebno je utvrditi njegovu optimalnu koncentraciju (Badawy et al., 2006; Li et al., 2006; Domínguez et al., 2012). Višak koncentracije vodonik-peroksida će dovesti do produkcije manje reaktivnih radikalskih vrsta HO_2^\bullet i tako uticati na efikasnost procesa. Takođe, visoka koncentracija vodonik-peroksida može dovesti do smanjenja efikasnosti uklanjanja HPK (Elmolla and Chaudhuri, 2009). Treba napomenuti i činjenicu da se nekonvertovani vodonik-peroksid ne može regenerisati i mora se eliminisati pre ispuštanja u recipijent, zbog njegovog potencijalnog toksičnog efekta (Bautista et al., 2010a). Takođe, njegova optimalna koncentracija zavisi od vrste i koncentracije kontaminanta i fero jona (Elmolla and Chaudhuri, 2010). Kako efikasnost uklanjanja kontaminanata kao i sam tok reakcije zavise od odnosa reagenasa, tako optimalan odnos vodonik-peroksida i jona gvožđa zavisi i od vodenog matriksa koji je potrebno oksidovati (Tekin et al., 2006). Generisanje hidroksilnih radikala takođe zavisi i od koncentracije jona gvožđa. Visoke koncentracije jona gvožđa mogu povećati produkciju hidroksilnih radikala, međutim, dalji porast koncentracije jona gvožđa dovešće pored smanjene efikasnosti procesa, i do zamućenosti rastvora usled prisustva viška gvožđa (Li et al., 2006; De Luna et al., 2013; Alalm et al., 2015). Zamućenost rastvora dovodi do smanjenja penetracije sunčeve svetlosti kroz rastvor, a samim tim i do smanjenja apsorpcije svetlosti potrebne za fotolizu. Takođe, visoke koncentracije jona gvožđa mogu reagovati sa generisanim hidroksilnim radikalima, ponašajući se kao hvatači $\bullet\text{OH}$ radikala (Tekin et al., 2006). Stoga, foto-Fenton proces zahteva manje koncentracije reagenasa kako bi se postigla ista efikasnost oksidacije kao kod

konvencionalnog Fenton procesa (Velásquez et al., 2014). U heterogenom Fenton procesu reakcija između jona gvožđa i vodonik-peroksida na površini katalizatora je slična homogenom Fenton procesu (Aleksić et al., 2010). S obzirom na sličnosti homogenog i heterogenog Fenton procesa, očekuje se sličan uticaj koncentracije vodonik-peroksida na efiksnost degradacije polutanata. Takođe, visoke koncentracije čvrstog katalizatora mogu dovesti do povećanja koncentracije rastvorenog gvožđa u rastvoru (Bae et al., 2013), i na taj način negativno uticati na heterogenu fotokatalitičku reakciju (Li et al., 2006).

Efekat inicijalne koncentracije kontaminanata

Koncentracija kontaminanata u otpadnoj vodi fabrika varira tokom dana, stoga je bitno proceniti zavisnost efiksnosti procesa od ulazne koncentracije kontaminanata (Titouhi and Belgaid, 2016). Uzimajući u obzir kratak životni vek hidroksilnih radikala, povećanje koncentracije kontaminanata će povećati mogućnost kontakta hidroksilnih radikala i organske materije, dok će sa druge strane povećana koncentracija kontaminanata redukovati efiksnost uklanjanja (Michael et al., 2010), usled nedostatka hidroksilnih radikala potrebnih za proces oksidacije (Li et al., 2015). Kod heterogenog Fenton procesa će doći do formiranja ograničenog broja aktivnih mesta na kojima se odvija reakcija, ukoliko je koncentracija kontaminanata previsoka. Takođe, visoka koncentracija kontaminanata će onemogućiti apsorpciju svetlosti u fotokatalizovanom Fenton procesu, kao i produkciju hidroksilnih radikala (Michael et al., 2010; Li et al., 2015). Visoka koncentracija kontaminanata zahteva duže vreme reakcije i/ili veće koncentracije reagenasa kako bi se postigle visoke efiksnosti uklanjanja kontaminanata. Stoga se koncentracije reaktanata moraju utvrđivati prema koncentraciji kontaminanata, kako bi se omogućilo njihovo efikasno uklanjanje.

Efekat različitih katalizatora

Istraživanja o upotrebi katalizatora u procesima sanacija zagađenih vodenih sistema (površinske, podzemne, industrijske otpadne vode) su u porastu. Čvrsti katalizatori koriste se u promociji mnogih tehnologija za obradu vode i remedijacionih tehnologija, kao i u različitim naprednim procesima oksidacije (AOP) (Akca, 2004):

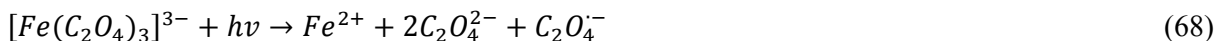
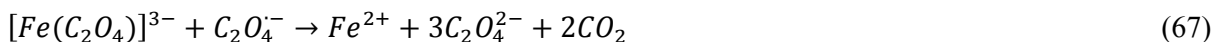
Upotreba i odabir odgovarajućeg katalizatora je veoma bitan parametar koji utiče na efikasnost Fenton procesa. Kod heterogenog Fenton procesa, sa povećanjem doze katalizatora dolazi do povećanja prisutnih aktivnih mesta na površini katalizatora koja su važna za dekompoziciju peroksida i adsorpciju različitih polutanata (Idel-aouad et al., 2011). Međutim, takođe je bitno odrediti optimalnu količinu katalizatora jer višak katalizatora može dovesti do smanjenja ukupnog broja fotona koji dospevaju do molekula H_2O_2 , redukujući na taj način koncentraciju $\bullet OH$ radikala u rastvoru što nepovoljno utiče na efikasnost tretmana (Nidheesh et al., 2013).

Širok spektar čvrstih materijala može se upotrebiti kao heterogeni katalizator u oksidativnoj degradaciji organskog zagađenja kroz Fenton reakciju. Neki od ovih materijala su zeoliti unapređeni prelaznim metalima, pilarene gline koje sadrže gvožđe, ili bakar, minerali gvožđe-oksida. Stoga, primena heterogenih katalizatora u Fenton procesu ima veliki potencijal kada je u pitanju tretman otpadnih voda i uklanjanje organskih polutanata iz životne sredine.

Glavna prednost upotrebe heterogenih katalitičkih materijala je njihova relativno laka regeneracija. Za razliku od homogenih sistema, ovi čvrsti katalizatori mogu pomoću jednostavne operacije separacije ponovo da se upotrebe. Pored toga, ovi materijali treba da ispune kriterijume u pogledu efikasnosti, katalitičke aktivnosti, niske cene i dugoročne stabilnosti u širokom opsegu pH vrednosti i temperature. U tom smislu, jedan od glavnih ciljeva je razvoj stabilnih heterogenih katalizatora sa minimalnim izluživanjem aktivnih vrsta pod reakcionim uslovima (Dantas et al., 2006).

Tako na primer, iako je $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ najčešće upotrebljavan katalizator u homogenom Fenton procesu i komercijalno lako dostupan, sve više su se počele primenjivati druge vrste

katalizatora (Trovó *et al.*, 2011, 2012). Primena FeO_x u foto-Fenton procesu pokazala je dobru efikasnost, posebno pri solarnom zračenju, jer značajno apsorbuje solarnu svetlost između 250 i 500 nm, i pokazuje visoku produkciju Fe²⁺ jona. Prilikom izlaganja zračenju Fe³⁺-polikarboksilatni kompleksi će reagovati prema sledećim reakcijama produkujući Fe²⁺ jone (Trovó *et al.*, 2008):



Upotreba FeO_x umesto Fe(NO₃)₃ u foto-Fenton procesu koristeći solarno zračenje se pokazala veoma efikasnim u uklanjanju organskih polutanata (Nogueira *et al.*, 2005). Visoka apsorpcija ferriksalatnih kompleksa omogućava iskorišćenje velikog dela spektra solarnog zračenja za produkciju hidroksilnih radikala (Expósito *et al.*, 2016). Međutim, upotreba FeO_x kao izvor gvožđa u foto-Fenton procesu povećava ukupnu količinu ugljenika u rastvoru. Oksalat se može potpuno konvertovati do CO₂ pri optimalnim uslovima. Stoga pri izboru katalizatora kao izvora gvožđa treba primarno voditi računa o hemijskim karakteristikama zagađenja kao i vrsti izvora zračenja (Nogueira *et al.*, 2005; Bautitz and Nogueira, 2007). Vrsta i struktura katalizatora mogu uticati na efekat heterogenog Fenton procesa (Velichkova *et al.*, 2013). Tako katalizatori koji imaju nanostrukturu mogu obezbediti više specifične površine i veći broj aktivnih mesta koji dovode do dekompozicije vodonik-peroksida, produkujući veću koncentraciju izluženog gvožđa. Izluženo gvožđe može unaprediti homogenu Fenton reakciju i time povećati efikasnost uklanjanja kontaminanata (Sun and Lemley, 2011). Dok sa druge strane to može dovesti do stvaranja mulja usled precipitacije jona gvožđa.

Vrsta katalizatora takođe može uticati i na efikasnost uklanjanja. Na primer sprašeni magnetit (γ-Fe₂O₃) dovodi do veće brzine reakcije kada je u pitanju dekompozicija vodonik-peroksida na hidroksilne radikale, u poređenju sa magnetitom (Fe₃O₄) (Velichkova *et al.*, 2013). Usled visoke elektronske mobilnosti kod Fe₃O₄, efikasnost generisanja hidroksilnih radikala je veća u poređenju sa α-Fe₂O₃ (Rodríguez *et al.*, 2011). Treba imati na umu da veća aktivnost dovodi i do većeg izluživanja gvožđa. Za razliku od magnetita kod hematita i getita gvožđe je prisutno samo u Fe³⁺ obliku. Stoga u prisustvu hematita i getita, Fe²⁺ bi se proizvodilo pomoću zračenja sledećim reakcijama (Rodríguez *et al.*, 2011).



Primenom piritita u rastvor se unose Fe²⁺ joni uz smanjenje pH vrednosti rastvora. Takođe, neki katalizatori se mogu ponašati i kao poluprovodnici i mogu proizvoditi parove elektron/šupljina u prisustvu dovoljne svetlosne energije (Mameri *et al.*, 2016). Pri UV zračenju hematit i getit se mogu ponašati kao fotokatalizatori, tako što će generisati par elektron/šupljina na površini getita i reagovati sa kontaminantom ili rastvorenim kiseonikom produkujući radikale. Sa druge strane getit može reagovati sa vodonik-peroksidom prema foto-Fenton reakciji i dodatno proizvoditi hidroksilne radikale. Kao efikasan katalizator koristi se i TiO₂ koji deluje zajedno sa jonima gvožđa u foto-Fenton sistemu (Rodríguez *et al.*, 2009, 2011).

Najčešće stopa degradacije raste sa porastom jona gvožđa, međutim, prevelike koncentracije gvožđa mogu dovesti do porasta ukupne količine njegovih soli, koje mogu dovesti do povećanja ukupnog sadržaja čvrstih materija, što nepovoljno utiče na vodene tokove (Soon and Hameed, 2011). Takođe, gvožđe se može ponašati i kao hvatač hidroksilnih radikala, što nepovoljno utiče na efikasnost procesa degradacije (Parsons, 2004).

Koncentracija katalizatora je značajna jer utiče na efikasnost degradacije. Povećanja koncentracije Fe jona iznad optimalnih vrednosti imaće negativan efekat na efikasnost procesa usled pojave disperzije gvožđa (*Bautista et al., 2010b; Titouhi and Belgaied, 2016*). U suštini veće koncentracije gvožđa u katalizatoru će pokazati bolju distribuciju ali će se povećati i koncentracija gvožđa u rastvoru (izluživanje). Stoga je vema bitno utvrditi optimalnu koncentraciju gvožđa u katalizatoru (*Lan et al., 2015*).

Gline takođe nalaze veliku primenu kao jonoizmenjivači, katalizatori i adsorbenti. Međutim, nedostatak stalne visoke poroznosti ograničava njihovu dalju primenu u industriji. Da bi se rešio ovaj problem, veliki neorganski polikatjoni dobijeni polimerizacijom multivalentnih neorganskih katjona (npr. Al^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} i Fe^{3+}) se inkorporiraju u međusloj gline katjonskom izmenom. Naime, gline dispergovane u vodi značajno nabubre zahvaljujući hidrataciji međuslojnog katjona koji se ponaša kao kontra-jon kako bi uravnotežio negativne naboje slojeva gline. Stoga, polikatjoni u vodenom rastvoru mogu biti inkorporirani u međusloj gline katjonskom izmenom. Inkorporirani polikatjoni povećavaju bazalnu razliku gline i nakon zagrevanja kalcinacijom na visokoj temperaturi podležu dehidrataciji i dehidroksilaciji i stoga se pretvaraju u temperaturno-stabilne oksidne stubove koji daju podršku slojevima gline i sprečavaju njeno raspadanje. Gotov proizvod (PILCs) predstavlja stabilnu dvodimenzionalnu poroznu mrežu, pokazujući veliki napredak u primeni katalize i adsorpcije (*Ramirez et al., 2010*). Katalizatori koji sadrže Fe, zahtevaju UV zračenje kako bi se ubrzala redukcija Fe(III) do Fe(II). Bojama se energetski nivo može povećati radijacijom vidljive svetlosti i njenom apsorpcijom. Foto-Fenton je znatno efikasniji od klasičnog, ali ipak troškovi su znatno veći. *Valdes-Solis et al., 2007* su razvili novi katalizator upotrebom nanočestica sa velikom specifičnom površinom koja može da ubrza heterogene Fenton reakcije bez prisustva UV zračenja. Ove nanočestice su izuzeteno reaktivne jer im se aktivna mesta nalaze na površini. Takođe imaju mali difuzioni otpor i lako su dostupne molekulima substrata. Pilarene interkalovane gline koje sadrže oksokatjone Cu i Fe zajedno sa Al-pilarenim glinama široko se primenjuju kao katalizatori u degradaciji nepoželjnih organskih komponenti putem heterogenih Fenton reakcija, Foto-Fenton reakcija i vlažnom oksidacijom sa vodonik-peroksidom.

Stoga, postoje brojni pokušaji u cilju pronalaženja heterogenih sistema/nosača za Fe vrste, koji bi se mogli efikasno primeniti u tretmanu otpadnih voda. Glavna prednost upotrebe heterogenih katalitičkih materijala je njihov lak oporavak. Za razliku od homogenih sistema, ovi čvrsti katalizatori se mogu brzo oporaviti pomoću jednostavnog razdvajanja i ponovo koristiti u narednim probama. Pored toga, ovi materijali treba da ispune kriterijume kao što su visoka efikasnost/katalitička aktivnost, niske cene i dugoročna stabilnost. U tom smislu, jedan od glavnih ciljeva je razvoj stabilnih heterogenih katalizatora sa minimalnim izluživanjem aktivnih vrsta pod reakcionim uslovima (*Ramirez et al., 2010*).

Efekat pH vrednosti

pH vrednost rastvora ima presudan uticaj na performanse Fenton procesa, posebno homogenog (slika 15) (*Kwon et al., 1999; Shemer et al., 2006; Batista and Nogueira, 2012*). Optimalna pH vrednost Fenton reakcije je oko tri, dok vrednosti iznad 5 dovode do formiranja hidroksida gvožđa i njegovog taloženja (jed. (72)) (*Kwon et al., 1999; Hartmann et al., 2010; Velásquez et al., 2014*). Važno je napomenuti činjenicu da je Fe^{3+} termodinamički stabilniji od Fe^{2+} ali i manje rastvorljiv (*Parsons, 2004*).



Usled niske rastvorljivosti i taloženja hidroksida gvožđa dolazi do potrošnje jona gvožđa potrebne za reakciju kao i do redukcije penetracije sunčevog zračenja u vodu uz povećanje zamućenost rastvora (*Alalm et al., 2015*). Oksidacioni potencijal se značajno menja na različitim pH vrednostima. Pri pH > 4 dolazi do smanjenja efikasnosti fotodegradacije usled slabe mogućnosti

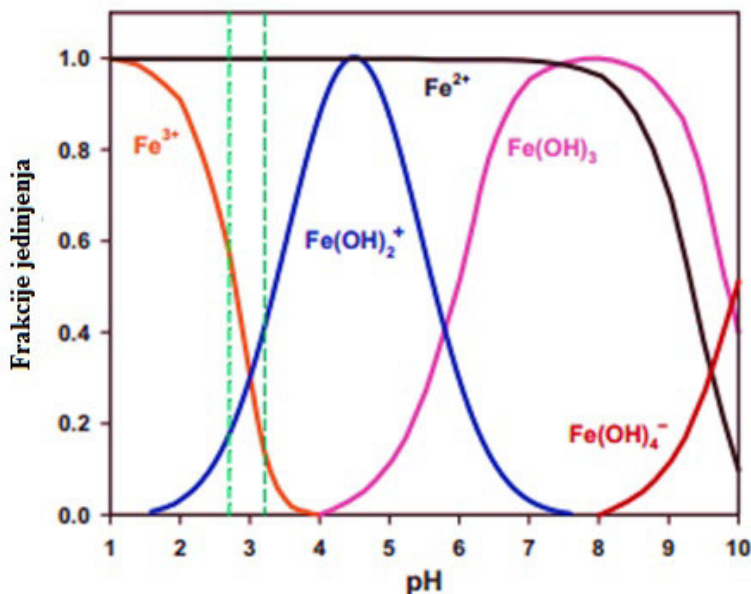
dekompozicije vodonik-peroksida, što dovodi do smanjenja produkcije hidroksilnih radikala. (Badawy et al., 2006). Takođe, pri $\text{pH} > 4$ hidrogen-peroksid se raspada na vodu i kiseonik (Hartmann et al., 2010; Titouhi and Belgaied, 2016). Pri visokim pH vrednostima smanjuje se produkcija hidroksilnih radikala, i vodonik-peroksid se raspada na kiseonik bez generisanja hidroksilnih radikala (jed. (73) i (74)) (Zhang et al., 2005).



Pri pH vrednostima 2-4 generiše se više $\text{Fe}(\text{OH})^+$ kompleksa, koji imaju veću reaktivnost u poređenju sa Fe^{2+} u Fenton i foto-Fenton procesu. Pri jako kiselim uslovima stopa formiranja Fe^{2+} od Fe^{3+} se smanjuje, usled velikog broja H^+ jona, što smanjuje produkciju hidroksilnih radikala. Ukoliko je pH vrednost manja od 2,5 dolazi do formiranja $[\text{FeOH}]^{2+}$, $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ kompleksa koji reaguju sporo sa vodonik-peroksidom i generišu manju količinu hidroksilnih radikala, smanjujući tako efikasnost procesa (Li et al., 2009; Titouhi and Belgaied, 2016). Pri kiselim uslovi $\text{pH} < 3$ velika količina H^+ jona se ponaša kao hvatač radikala smanjujući efikasnost reakcije (u ovoj reakciji elektron može poticati sa fero jona) (jed. (75)) (Tang and Huang, 1996, Shemer et al., 2006 Michael et al., 2010).



Ukoliko je sredina izuzetno kisela (pH oko 1) molekuli vodonik-peroksida se ne mogu razložiti kako bi dali hidroksilne radikale već stvaraju oksonijum jon (H_3O^+) koji usled elektrofilnih osobina slabije reaguje sa jonima gvožđa (Dominguez et al., 2012, Kwon et al., 1999). Takođe, feri jon precipituje pri $\text{pH} > 4$ i može se ponašati kao fotokatalizator gradeći elektron/šupljina parove usled ekscitacije pod uticajem UV zračenja. Na površini precipitovanog fero hidroksida se odvijaju reakcije oksidacije adsorbovanih kontaminanata uz produkciju hidroksilnih radikala. Takođe, pH može uticati na tok reakcije menjajući strukturu i karakteristike kontaminanata kao što je njihova rastvorljivost.



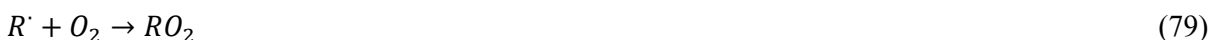
Slika. 15. Joni gvožđa u vodenom rastvoru u funkciji pH vrednosti. Linije sa tačkama prikazuju optimalnu pH vrednost reakcije Fenton procesa (2,8-3,2) (Bokare and Choi, 2014)

U poređenju sa homogenim Fenton procesom koji je efikasan pri kiselim pH vrednostima, heterogeni proces može biti efikasan i pri blažim pH uslovima. Međutim, slično homogenom i kod heterogenog Fenton procesa sa smanjenjem pH vrednosti dolazi do porasta efikasnosti procesa. Ovo se dešava usled povećanja izluživanja gvožđa iz čvrstog katalizatora pri nižim pH vrednostima. Pri jako kiselim uslovima dolazi do formiranja hidronijum jona i smanjenja efikasnosti (Aleksić *et al.*, 2010). Dodatak organskih liganada koji mogu kompleksirati jone gvožđa (Fe^{3+}) omogućava da se proces odvija na višim pH vrednostima. Ova pojava se objašnjava time što kompleksiranje ograničava gubitak Fe^{3+} (foto-Fenton proces) precipitacijom oksohidroksidima, jer je Fe^{3+} organski kompleksiran efikasnije fotolizovan u odnosu na hidratisan ili neorganski vezan Fe^{3+} (Parsons, 2004). Ukoliko se u heterogenom Fenton procesu koristi zeolit ili pilarena glina, opseg pH vrednosti homogene Fenton reakcije se može proširiti. Ovo se objašnjava specifičnim karakteristikama zeolita (i pilarenih glina) gde su joni gvožđa pod uticajem jakog elektrostatičkog polja mreže zeolita. Distribucija jona gvožđa u strukturi zeolita uz odgovarajuću distribuciju negativnog naboja može sprečiti nastanak gvožđe-hidroksida pri blizu neutralnim uslovima (Aleksić *et al.*, 2010). Takođe, izluživanje gvožđa opada sa porastom pH vrednosti, jer što je sredina kiselija elektrostatičke sile su slabije, što omogućava gvožđu da se izlužuje. Međutim, ukoliko se aluminijum pored gvožđa, inkorporira u strukturu gline on može smanjiti izluživanje gvožđa i pri nižim pH vrednostima usled prisustva jake interakcije gvožđa i aluminijuma (Li *et al.*, 2006).

Efekat intenziteta zračenja

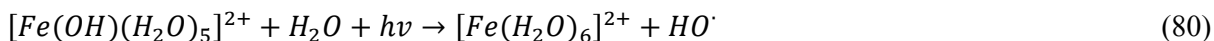
Foto-fenton proces je istraživao na različitim pilot i demo skalama u solarnim postrojenjima, zahvaljujući njegovoj sposobnosti da koristi prirodno solarno zračenje. Uloga solarnih fotona na talasnim dužinama manjim od 580 nm, u foto-Fenton reakciji jeste zapravo foto-redukcija hidratisanog feri jona ($[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$) do fero jona stvarajući na taj način hidroksilne radikale. Dok se na kraćim talasnim dužinama (< 350) odvija fotoliza vodonik-peroksida pomoću koje se generiše još hidroksilnih radikala. Najbolje performanse procesa se postižu upotrebom UV zračenja koje može značajno da utiče na direktno formiranje $\text{HO}\cdot$ kao i na stopu fotoredukcije Fe^{3+} do Fe^{2+} . U suštini kvantni prinos ove foto-redukcije se značajno povećava kako se smanjuje talasna dužina UV zračenja, uzimajući u obzir i činjenicu da vodonik-peroksid ne apsorbuje zračenje na talasnim dužinama iznad 320 nm. Stoga se na tim talasnim dužinama odvija isključivo fotoredukcija Fe^{3+} do Fe^{2+} bez učešća dekompozicije vodonik-peroksida u generisanju hidroksilnih radikala. Takođe, povećanje intenziteta zračenja dovodi do povećanja katalitičke aktivnosti usled brže foto-redukcije gvožđa i veće stope regeneracije Fe^{2+} . Shodno tome, povećava se i generisanje hidroksilnih radikala, što vodi i do većeg procenta mineralizacije (Ramirez *et al.*, 2010).

Do direktne fotolize kontaminanata dolazi kada hemikalije apsorbuju svetlost sa dovoljnom količinom energije (Elmolla and Chaudhuri, 2009). Reakcija direktne fotooksidacije je bazirana na ekscitaciji elektrona organskih komponenata i u većini slučajeva predstavlja transver elektrona sa ekscitovanog ugljenika C^* (jed. (76)) na molekul kiseonika (jed. (77)) ili dolazi do hemolize (jed. (62)) u cilju produkovanja radikala koji će reagovati sa kiseonikom (jed. (79)) (Legrini *et al.*, 1993).



Stoga efikasnost direktne fotolize zavisi od brzine fotona na talasnoj dužini ekscitacije, površine poprečnog preseka apsorpcije medijuma, prinosa procesa i koncentracije rastvorenog molekuskog kiseonika (*Legrini et al., 1993*). U većini slučajeva, usled male apsorpcione sposobnosti hemijskih kontaminanata, direktna fotoliza je vrlo mala i može dovesti do dugog vremena reakcije (*Mameri et al., 2016*).

Maksimalna apsorpcija vodonik-peroksida se postiže na 210-230 nm, stoga je protoliza niža pri talasnim dužinama većim od 300 nm (*Elmolla and Chaudhuri, 2009*). Kada je u pitanju UV-A deo spektra (365 nm) produkcija hidroksilnih radikala direktnom fotolizom je veoma mala zbog male molarne mogućnosti apsorpcije ($\sim 0.01 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (*Rodríguez et al., 2011*). Pri niskim talasnim dužinama direktna protoliza hemijskih kontaminanata i vodonik-peroksida do hidroksilnih radikala se dešava simultano. U Fenton reakciji slobodni radikali se mogu proizvoditi bez prisustva svetlosti u reakciji između soli gvožđa i vodonik-peroksida, međutim, produkcija hidroksilnih radikala je ograničena jer će jedan molekul Fe^{2+} proizvoditi jedan hidroksilni radikal. Pod dejstvom zračenja (foto-Fenton) se prevazilaze ovakva ograničenja u produkciji hidroksilnih radikala, jer će regenerisani Fe^{2+} reagovati sa vodonik-peroksidom generišući još hidroksilnih radikala, i time ubrzati oksidaciju kontaminanata (*Badawy et al., 2006*). Stoga će kontaminanti biti efikasnije degradirani koristeći manje reagenasa za kraće reakciono vreme (*Velásquez et al., 2014*). Vodonik-peroksid se može razložiti na hidroksilne radikale pod dejstvom UV zračenja, koje može ekscitovati kontaminante. Oni mogu delovati kao intermedijeri koji će biti inicijatori u produkciji hidroksilnih radikala u lančanoj reakciji. Pri pH vrednosti 2 i 3, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ i $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ su dominantni oblici gvožđa, koji su fotosenzitivni pri zračenju talasnih dužina 280 - 405 nm (jed. (80))



Takođe je bitno napomenuti da, ultraljubičasti deo spektra zauzima samo 3-5% sunčeve energije svetlosti koja dolazi do Zemlje. Štaviše, veštački ultraljubičasti aparati obično troše velike količine električne energije, što ograničava industrijsku primenu. Dakle, važno pitanje u heterogenom foto-Fenton procesu je razvijanje katalizatora koji koriste sunčevu svetlost ili vidljivo zračenje umesto UV zračenja kao jedinog izvor svetlosti u tretmanu otpadnih voda.

Usredsređujući se na heterogeni foto-Fenton proces i njegovu mogućnost implementacije u tretmanu otpadnih voda, potrebna je upotreba materijala koji mogu apsorbovati zračenje u širokom opegu talasnih dužina što se može posići na primer pilarenjem glina. Međutim, treba voditi računa i o činjenici da u prisustvu čvrstih katalizatora može doći do povećanja zamućenosti rastvora i samim tim redukcije transparentnosti i fluksa zračenja (*Ramirez et al., 2010*).

Heterogeni foto-Fenton proces je efikasniji od homogenog foto-Fenton procesa jer pokazuje veću efikasnost uklanjanja, veći stepen mineralizacije pri blagim pH uslovima reakcije (*Aleksić et al., 2010*).

Efekat temperature

Temperatura je veoma značajan parametar u Fenton procesu. Ambijentalni uslovi (sobna temperatura i atmosferski pritisak) karakteristični su za Fenton proces uz postizanje visoke efikasnosti degradacije polutanata. *Lin and Lo, 1997* su utvrdili da je optimalna temperatura Fenton procesa 30°C , dok su *Rivas et al., 2001* zaključili da degradaciona efikasnost ne zavisi od temperature kada se povećava sa 10 na 40°C . Teorijski, povećanje temperature bi trebalo da poveća brzinu reakcije (*Velichkova et al., 2013*). U Fenton reakciji povećanje temperature ubrzava reakciju između jona gvožđa i vodonik-peroksida, što uzrokuje dodatno generisanje hidroksilnih radikala. Povećanje temperature može povećati dekompoziciju vodonik-peroksida (*Hartmann et al., 2010*). Dok pri temperaturi višim od 40°C može doći do smanjenja stope uklanjanja, jer pri visokim temperaturama dolazi do razlaganja vodonik-peroksida na vodu i kiseonik (*Guo et al., 2015*). Međutim, *Zazo et al., 2011* su zaključili da pri visokim temperaturama može doći do transformacije

vodonik-peroksida do hidroksilnih radikala. Vredi napomenuti da iako povećanje temperature nameće veliki ekonomski teret, u stvarnim procesima to ne predstavlja veliki nedostatak jer mnoge industrijske otpadne vode obično imaju visoke temperature. Ponovna upotreba toplote iz tokova tretmana može značajno uštedeti energiju (Zazo et al., 2011). Kod heterogenog Fenton procesa povećanje temperature povećava efikasnost uklanjanja organske materije, jer visoka temperatura omogućava reagensima da prevaziđu energetska barijeru aktivacije zasnovanu na Arenijusovom zakonu, i olakšava proces oksidacije. Međutim, visoke temperature mogu dovesti do izluživanja gvožđa u rastvor (Rodríguez et al., 2009). Takođe, visoke temperature mogu biti nepovoljne za nosivi materijal koji može izgubiti svoju glatkoću i raspadati se na fine čestice (Titouhi and Belgaied, 2016). Tok reakcije se može menjati sa promenama temperature (Zazo et al., 2006). Međutim, sa druge strane, kada su u pitanju fotohemijske reakcije, neki autori navode da fotohemijske reakcije nisu senzitivne na promene temperature kako mehanizam aktivacije ne zavisi od translatorne kinetičke energije molekula nego isključivo utiče na njihovo elektronsko stanje (Cataldo, 2014).

Efekat vremena reakcije

Usled toksičnosti intermedijernih nusprodukata momenat završetka reakcije je veoma bitan, ukoliko kompletna mineralizacija nije krajnji cilj reakcije. U nekim slučajevima kada se degradira željeno jedinjenje nakon kratkog perioda reakcije velike frakcije kontaminanata se transformišu u intermedijere. Kao posledica toga potrebno je dodatno vreme reakcije kako bi se obezbedila mineralizacija i uklanjanje kontaminanata (Li et al., 2015). Kako stopa degradacije zavisi od broja generisanih hidroksilnih radikala na samom početku reakcije postiže se visoka stopa degradacije, usled velikog broja hidroksilnih radikala, daljim tokom reakcije, stopa degradacije opada usled smanjenja broja hidroksilnih radikala i redukcije koncentracije kontaminanata.

Deaktivacija heterogenog katalizatora

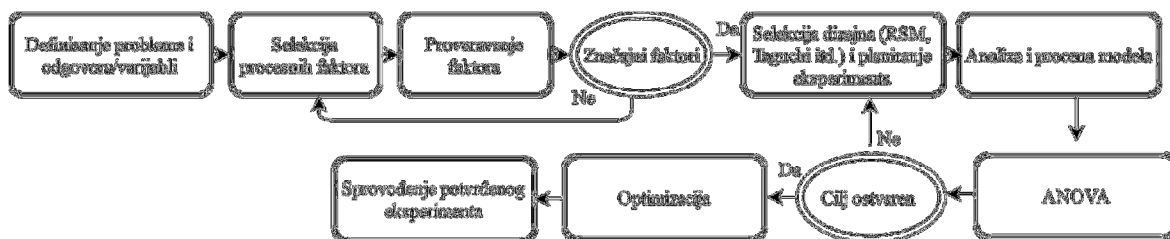
U heterogenom Fenton procesu performanse katalizatora opadaju nakon njegove uzastopne ponovne upotrebe. Glavni razlog deaktivacije katalizatora je izluživanje gvožđa iz strukture katalizatora i/ili raspad aktivnih mesta katalizatora (Tekbaş et al., 2008). Izluživanje gvožđa će se pojaviti samo pri niskim pH vrednostima i reakcija će se nastaviti kao homogena Fenton reakcija. U ovakvim slučajevima stopa uklanjanja kontaminanata obično raste. Međutim, kapacitet katalizatora u narednim fazama procesa posetpeno opada. Šta više, izluženo gvožđe iz katalizatora će predstavljati sekundarno zagađenje (Nidheesh et al., 2013). Kako izluženo gvožđe iz oksida gvožđa zavisi od strukture katalizatora, tako na primer struktura korunda ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) će biti mnogo stabilnija od spinel strukture (Fe_3O_4), stoga je izluživanje iz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ znatno manje od izluživanja iz Fe_3O_4 (Rodríguez et al., 2009; Nidheesh et al., 2013). Opadanje pH vrednosti dovodi do izluživanja gvožđa iz oksida, dok je pri neutralnim pH vrednostima izluživanje zanemarljivo (Rodríguez et al., 2009; Perisic et al., 2016). Kao što je spomenuto ranije povećanje temperature uzrokuje veće izluživanje gvožđa a samim tim i uzrokuje deaktivaciju katalizatora (Rodríguez et al., 2009). Prilikom uzastopne upotrebe katalizatora može doći do površinske blokade koja će promeniti poroznu strukturu i ograničiti dostupnost pora katalizatora. Takođe, adsorpcija kontaminanata i reziduala organske materije na površini katalizatora može da dovede do formiranja taloga na njegovoj površini (Nidheesh et al., 2013; Titouhi and Belgaied, 2016). Međutim, neke modifikacije u strukturi katalizatora mogu poboljšati njegovu stabilnost smanjujući izluživanje gvožđa tokom procesa oksidacije. Tako na primer odlična stabilnost katalizatora se postiže upotrebom heterogenog Fentonovog katalizatora koristeći aluminijum kao dodatak gvožđu u pilarenim glinama (Li et al., 2006, 2015).

Formiranje nusprodukata

Uzimajući u obzir neselektivnu prirodu hidroksilnih radikala, različiti nusprodukti mogu biti formirani pri niskim koncentracijama kontaminanata u radikalno indukovanim reakcijama (Radjenović *et al.*, 2009). Stoga tokom tretmana otpadnih voda kompletna mineralizacija je poželjnija od eliminacije specifičnih kontaminanata, kao i potpuno uklanjanje TOC koje će obezbediti potpunu mineralizaciju kontaminanata i potencijalnih intermedijera do CO₂ i H₂O (Feng *et al.*, 2006). Nastali intermedijeri mogu reagovati sa gvožđem gradeći komplekse i menjati efikasnost degradacije. Neki intermedijeri mogu ubrzavati degradaciju kontaminanata redukcijom feri jona do fero jona, dok se sa druge strane mogu ponašati kao hvatači gvožđa i sprečiti ili odložiti Fe²⁺/Fe³⁺ ciklus regeneracije, formirajući stabilne komplekse (Kwon *et al.*, 1999). U nekim slučajevima izluživanje gvožđa i deaktivacija katalizatora su povezane sa produkcijom intermedijera. Neki intermedijeri kao što je oksalna kiselina mogu zarobiti jone gvožđa iz katalizatora i formirati komplekse gvožđa. Kada se ovi intermedijeri mineralizuju do vode i ugljendioksida joni gvožđa se vraćaju na površinu katalizatora.

2.3.3.1. Analiza odzivne površine

U cilju skraćivanja vremena trajanja eksperimenta i dobijanja što tačnijih rezultata sve više se pribegava planiranju eksperimenta primenom različitih softvera. Naime, za klasičan pristup eksperimentalnom radu potrebno je izvesti više eksperimenata koje je teško analizirati i izvesti, stoga se broj izvedenih eksperimenata redukuje, što za posledicu ima smanjenu pouzdanost rezultata kao i izvedenih zaključaka. Metoda odzivne površine (Response surface methodology - RSM) se danas najčešće koristi kad je u pitanju planiranje eksperimenata. Može se definisati kao empirijska statistička tehnika primenjena za regresionu analizu podataka dobijenih iz adekvatno planiranih eksperimenata simultanim rešavanjem sistema jednačina. Ovakvi modeli su pogodni za rešavanje optimizacionih problema s obzirom da je njima moguće opisati interakcije velikog broja faktora. Suština statističkog planiranja eksperimenta je pronalaženje optimalnog rešenja odnosno modela čak i kada nije moguće utvrditi deterministički matematički model. Na slici 16 predstavljena je predložena šema toka optimizacije procesa.

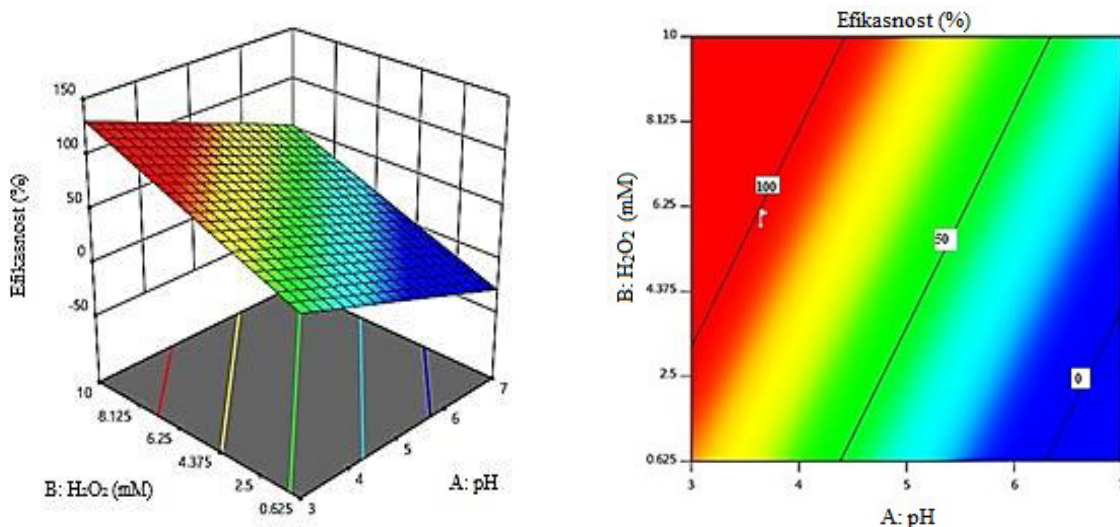


Slika 16. Grafik toka optimizacije procesa (Asghar *et al.*, 2014)

Kada se definišu značajni faktori ili ukoliko su oni *a priori* poznati, pristupa se određivanju njihove optimalne kombinacije koja će rezultirati ili najboljim odgovorom procesa, ili najprihvatljivijim kompromisom za različite odgovore procesa (Mašković, 2015). Krajnji cilj je dobijanje odnosa nezavisnih varijabli i zavisne promenljive (odziva) preko odzivne funkcije, i izvođenje zaključka na koji način ulazni parametri modela utiču na posmatrani odziv (Bujan *et al.*, 2016). Potrebno je odabrati odgovarajući dizajn eksperimenata (plan ogleđa) kojim će se definisati eksperimenti koje je potrebno sprovesti, a sprovođenjem eksperimenata u svim kombinacijama određenim dizajnom eksperimenata (matrica plana eksperimenata) dobija se kontinuirana ploča koja spaja visine izmerenih vrednosti (odzivna ploča). Funkcija koja opisuje odzivne ploče naziva se odzivna funkcija, a predstavlja zavisnost visine varijabile od ispitivanih nezavisnih varijabla kao i

međusobnim interakcijama. Pridruživanjem odgovarajućeg polinoma svakoj funkciji moguće je preračunati koeficijente jednačine.

Analiza odzivne površine se može predstaviti grafički, gde trodimenzionalni grafik pomaže jednostavnijem razumevanju i pregledu oblika odzivne ploče (slika 17), iako je ponekad jednostavnije razumeti odzivnu ploču preko dvodimenzionalnog konturnog grafika.



Slika 17. Primer prikaza odzivne ploče

ANOVA

Nakon definisanja matematičkog modela potrebno je pokazati da on na odgovarajući način opisuje odnos između faktora (nezavisno promenljivih) i odgovora (zavisno promenljivih). U tu svrhu primenjuje se analiza varijanse (ANOVA test) (Armstrong, 2006). Ova metoda se najčešće koristi pri analizi nezavisnih parametara između kojih se razlike ne mogu iskazati kvantitativno. Kod nezavisnih parametara čija se vrednost izražava kvantitativno potrebno je promatranje celog raspona vrednosti koje parametar može poprimiti, te onih vrednosti koje nisu bile predviđene planom eksperimenta. Analiza varijanse je disperzijski statistički test kojim se ispituje da li rezultati, odnosno statistički uzorci, dolaze iz populacije s jednakim varijansama. Nul-hipoteza kod ANOVA-e podrazumeva da su srednje vrednosti unutar tretmana (npr. ista vrednost jednog parametra, a drugi se menja) jednake i da pripadaju istoj populaciji, te da je varijacija između srednjih vrednosti rezultat greške (Bujan et al., 2016).

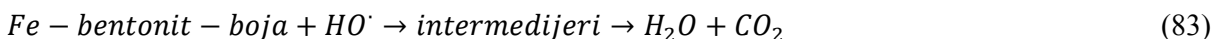
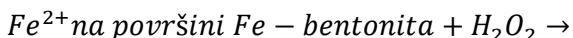
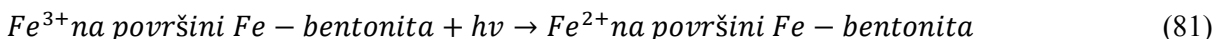
2.4. Karakteristike, struktura glina i primena modifikovanih glina kao katalizatora u tretmanu otpadnih voda

2.4.1. Karakteristike efikasnog katalizatora

Najbitnije karakteristike dobrog katalizatora su njegova stabilnost i aktivnost. Ponovna upotreba katalizatora nije dobar kriterijum za njegovu stabilnost jer ona zavisi od odnosa supstrata i katalizatora. Generalno, ukoliko se koriste velike količine čvrstog materijala moguće je ponovo ga upotrebiti u nekoliko uzastopnih reakcija. Dok bi manje količine čvrstog materijala otežale ponovnu upotrebu. Uzimajući u obzir veliku varijabilnost u količini upotrebljenog katalizatora uvek je najbolje obezbediti podatke njegove maksimalne produktivnosti, izvodeći testove u kojima se koristi velika količina supstrata, a reakcija se odvija sve dok ne dođe do deaktivacije katalizatora (Navalon et al., 2010).

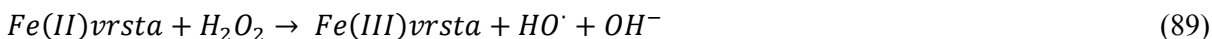
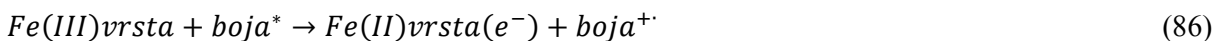
Problem koji se javlja kod čvrstih katalizatora jeste mogućnost izluživanja metala. U takvim slučajevima ukupna aktivnost katalizatora je kombinacija aktivnosti izluženih metala i aktivnosti čvrstog katalizatora. Nedostatak izluživanja metala je trošenje mesta metala na čvrstom katalizatoru, što će uzrokovati gubljenje aktivnosti katalizatora. Kako se Fentonova reakcija zasniva na korišćenju i vodonik-peroksida, tako bi katalizator trebalo da bude selektivan prema vodonik-peroksidu. Kako je Fenton proces najefikasniji pri pH vrednostima oko 3 (dolazi do taloženja gvožđa na višim pH vrednostima) potrebno je razviti katalizatore koji bi bili efikasni pri neutralnim ili blizu neutralnim pH vrednostima na sobnoj temperaturi. Potrebno je još naglasiti da su metali (gvožđe) u rastvoru veoma osetljivi na promene pH vrednosti rastvora, starenje i karakteristike nosivog materijala, što može dovesti do pojave različitih aktivnih mesta. Stoga veoma je važno utvrditi katalitičku aktivnost, formiranje produkata, dekompoziciju vodonik-peroksida, prisustvo izluživanja, kao i opsege različitih parametara procesa kako bi se dobio odgovarajući čvrsti katalizator (Navalon et al., 2010).

Jednačinama (81)-(83) prikazan je jedan od predloženih mehanizama foto-Fenton procesa obezbojavanja organske industrijske boje, koristeći Fe-bentonit kao heterogeni katalizator. Reakciju inicira fotoredukcija Fe^{3+} na površini Fe-bentonita pod dejstvom UV zračenja. Formirani Fe^{2+} ubrzava dekompoziciju vodonik-peroksida u rastvoru, generišući na taj način visoko oksidativne hidroksilne radikale, dok se Fe^{2+} oksiduje vodonik-peroksidom u Fe^{3+} . Nakon toga hidroksilni radikali „napadaju“ organsku industrijsku boju koja je adsorbovana na površini Fe-bentonita. Kao rezultat toga javljaju se intermedijeri koji su bezbojni, i koji se mineralizuju do ugljen dioksida i vode (Feng et al., 2004).



Uloga adsorpcije još uvek nije dovoljno razjašnjena, iako neki autori tvrde da je jaka adsorpcija organskih reaktanata neophodna za odigravanje reakcije. Međutim, De Leóna et al., 2017, smatraju da je degradacija hemijskih jedinjenja koja nemju dobru hemisorpciju na Fe glinama izuzetno loša, čak i u prisustvu UV zračenja (foto-Fenton) (Ramirez et al., 2010).

Drugi mehanizam degradacije industrijske boje su predložili Chen and Pignatello, 1997, koji su koristili vidljivo zračenje (Ramirez et al., 2010). Mehanizam je više razrađen od gore pomenutog, jer je uzeta u obzir i direktna fotoliza vodonik-peroksida, ekscitacija boje i konvencionalni Fenton u odsustvu zračenja (jed. (84-93)).





Danas se sve više koriste čvrsti katalizatori koji se baziraju na pilarenju gline, koji pokazuju dobre karakteristike pozitivno utičući na efikasnost procesa. Nosač katalizatora se sastoji do jedne ili više katalitički aktivnih komponenti smeštenih na površini nosača, postizujući visoku disperziju katalitički aktivne komponente stabilizujući ih od sinterovanja. Sinteza katalizatora nosača se sastoji iz sukcesivnih koraka uključujući depoziciju iz rastvora soli prelaznih metala na nosač, sušenje i kalcinaciju i eventualno redukciju ili sulfidaciju. Aluminijum, silicijum, aluminosilikati i aktivni ugalj su načešće upotrebljavani nosači (*Belver et al., 2004*). Katalizatori na bazi gvožđe-oksida su pokazali svoju izuzetnu aktivnost u nekim katalitičkim procesima, posebno kombinovani sa glinama.

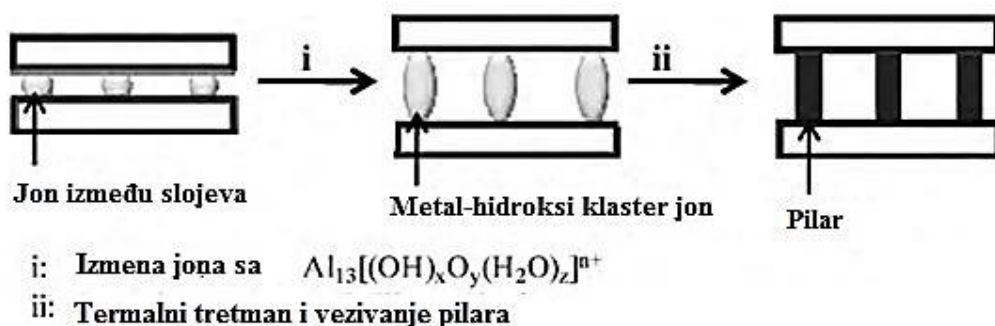
2.4.2. Karakteristike i strukture gline kao potencijalnog katalizatora

Glinu karakterišu fine čestice veličine manje od 2 μm . Postoje dve velike klase gline: *katjonske* - gline koje su rasprostranjene u prirodi i *anjonske* - gline koje se ređe nalaze u prirodi, obično se sintetišu u laboratoriji (*Vaccar, 1998*). Glina je dobila na značaju u poslednjih nekoliko godina, zbog svoje niske cene, visoke selektivnosti, mogućnosti ponovne upotrebe i operativne jednostavnosti. Poroznost i stabilnost gline se može unaprediti njihovom modifikacijom odnosno pilarenjem. Pilarenu glinu karakterišu sledeće osobine: povećana specifična površina, mehanička i termička stabilnost, poboljšana katalitička aktivnost u poređenju sa matičnim glinama, što ih čini pogodnim katalizatorima i adsorbensima (*Humphrey i Boyd, 2011*).

Pošto su prirodne gline negativno naelektrisane, one omogućavaju uklanjanje boja iz obojenih efluenata, a najčešće se upotrebljavaju sledeće gline: kaolin, montmorilonit, bentonit, klinoptilonit, smektit, sepiolit i zeolit (*Vaccar, 1998; Humphrey i Boyd, 2011*).

Minerali gline imaju slojevitou strukturu i svaki sloj koji formira čestice minerala gline je izgrađen od jednog ili dva tetraedarska silikatna (Si-O) sloja i jednog oktaedarskog metal oksid/hidroksid (M-O ili M-OH) lista (*Onal, 2006*).

Gline su prirodni, široko rasprostranjeni minerali koji mogu biti izuzetne čistoće. Stoga, uzimajući u obzir njihovu visoku čistoću ne postoji potreba za korišćenjem sintetičkih materijala nastalih u laboratorijama (*Catrinescua et al., 2003*). Slojevita glina je tip gline u kojem struktura aluminosilikata definiše sloj dajući prolaz negativnom naelektrisanju koji intenzivno intetereaguje putem elektrostatičkih sila sa katjonima promenljivog naboja, obično jonima alkalnih metala smeštenih u prostoru između slojeva gline (*Vaccari, 1998; Rives and Ulibarri, 1999; Serwicka and Bahrnowski, 2004; Bujdák, 2006*). Uprkos tome što se slojevite gline sastoje od slojeva sa velikom ukupnom površinom, interlaminarni prostor nije dostupan supstratima usled jakih elektrostatičkih interakcija između slojeva i katjona promenljivog naboja. Interlaminarni prostor se može učiniti dostupnim ubacivanjem velikih katjona („pilara“) između slojeva. Slika 18 prikazuje strukturnu promenu i povećanje poroznosti i površine kao posledicu izmene/kalcinacije sa polualuminijumskim katjonima.



Slika 18. Proces pilarenja gline (Navalon et al., 2010)

Priprema gline kao mikroporoznog materijala se odvija u nekoliko koraka:

- 1) priprema smese neorganskih polioksa katjona polimerizacijom katjona metala,
- 2) izmena katjona promenljivog naboja bentonita sa polioksa katjonima, formirajući interkalirane čvrste supstance,
- 3) stabilizacija interkaliranih čvrstih supstanci kalcinovanjem.

Interkalacija produkuje veliki porast u bazalnom prostoru gline, i kalcinovanje transformiše interkalirane polikatjone u metalne oksidne klustere procesima dehidratacije i dehidroksilacije. Klasteri metalnih oksida, koji se nazivaju pilarema, se nalaze između slojeva gline održavajući ih odvojenim na relativno velikoj distanci, time onemogućavajući kolaps i razvoj porozne mreže dimenzija molekula. Ovaj proces se može posmatrati na sledeće načine: slojevi gline ne podležu agregaciji usled klastera metalnih oksida interkaliranih između njih, produkujući ultradispergovanu hidroksi-metalnu fazu interkaliranih vrsta.

Karakteristike pilarene gline se mogu modifikovati kontrolom nekoliko parametara tokom njene sinteze, kao što su polazna glina, jedinjenja koja se koriste u procesu pilarenja, rastvor za interkalaciju, procedura interkalacije, faza sušenja i kalcinovanja interkaliranog čvrstog materijala. Stoga se čvrste komponente sa bazalnim prostorom od 18 Å, termalnom stabilnošću do 700°C i velikom specifičnom površinom oko 400 m²/g mogu pripremiti (Onal, 2006; Gil et al., 2007; Gil et al., 2010). Pilarene gline se mogu koristiti kao katalizatori nakon impregnacije sa različitim aktivnim fazama.

Pilarene gline kao čvrsti katalizatori u Fenton procesu se sve više primenjuju pri razlaganju organskih jedinjenja (Liotta, et al., 2009). Pilari su veliki katjoni koji se nalaze u interlaminarnom prostoru povećavajući prostor između slojeva gline i čineći ga slobodnim za molekule (više katalitičkih mesta) (Roy et al., 1992). Ukoliko su pilari na primer kombinacija aluminijuma i drugog metala (gvožđa) oni će obezbediti još katalitičkih mesta (Luo et al., 2009) ili će sami predstavljati katalitička mesta. Kristalne strukture slojevitih glina su relativno dobro definisane, dok su strukture pilarenih glina, koje su često odgovorne za većinu katalitičkih aktivnosti, mnogo slabije definisane. Pilarene gline su često polikatjonske okso-hidroksi vrste jednog ili više metala. Treba napomenuti da uslovi njihove pripreme kao što su pH, temperatura, koncentracija metalnih jona itd. mogu dovesti do varijacija u sastavu i strukturi pilarenih glina (Roy et al., 1992; Gil et al., 2007). Stoga, razlika u katalitičkoj aktivnosti pilarenih glina može biti posledica njihovog različitog sastava, strukture i načina pripreme.

Takođe, pilari mogu biti konstituisani jednom vrstom ili homogenom raspodelom polikatjona (Carriazo et al., 2008) što će dalje stvarati probleme kada je u pitanju ponovljivost pripreme ove vrste katalizatora kao i pouzdanosti katalitičkih ispitivanja, naročito zato što je razlaganje vodonik-peroksida veoma osetljivo na nečistoće metala.

2.4.2.1. Bentonit

Bentoniti su glinovite stene nastale od izmenjenog magmatskog materijala. Bentonit se koristio kao sirov materijal za različite primene u industriji kao što su adhezivi, katalizatori, stabilizatori, u kozmetici itd. Na bentonit u velikoj meri utiče hidrotermalni tretman, aktivacija kiselinom, izmena jona, i drugi fizičko-hemijski procesi. Na primer fizičko-hemijske osobine kao što su jačina, bubrenje, plastičnost, kompresibilnost, kohezija, veličina čestica, kapacitet jonske izmene, struktura pora, specifična površina, kiselost površine i katalitička aktivnost kao i mineraloške osobine mogu se značajno izmeniti putem različitih modifikacija (Onal, 2006). Dominantni minerali u bentonitu su smektiti kao što su montmorilonit, bajdelit, saponit, nontronit, hektorit. Bentoniti se retko javljaju kao monomineralne gline i mogu da sadrže neke glinovite i neglinovite minerale kao i organske nečistoće (Onal, 2006). Stoga u zavisnosti od prirode njihove geneze bentoniti sadrže različite dodatne minerale, uglavnom kvarc, feldspat, kalcit, ilit i liskun (Noyan et al., 2007, Boylu et al., 2010, Sampatakakis et al., 2013, Nones et al., 2015).

Montmorilonit se sastoji iz dva sloja tetraedra silicijuma i centralnog sloja aluminijuma između njih (Nagy and Kónya, 2009; Borrelli et al., 2013), dok se na njegovoj spoljašnjoj površini nalaze međuslojna i jonoizmenjivačka hidroksilna mesta (Nien et al., 2011). Prisustvo aluminijuma predstavlja negativno naelektrisanje koje zahteva prisustvo katjona promenljivog naboja koji se nalaze u interlaminarnom prostoru. Katjoni promenljivog naboja su K^+ , Na^+ ili katjoni zemnoalkalnih metala. Povremeno Fe, Mn, Mg ili drugi prelazni metali mogu u maloj meri izomorfno zameniti aluminijum. Montmoriloniti sa izmenom jona se koriste kao katalizatori za unapređivanje reakcija Bronsted i Lorijevih kiselina kao i redoks transformacija (Shimizu et al., 2008; Reddy et al., 2009). Parcijalna supstitucija malih katjona velikim katjonima produkuje separaciju slojeva, povećavajući međuprostor slojeva čineći materijal poroznim. Najčešće se koriste polialuminijumski katjoni (Navalon et al., 2010). Njihova prednost je u tome što se nijedan drugi metal osim aluminijuma i silicijuma ne može naći u montmorilonitu. Uzimajući u obzir činjenicu da se polualuminijumski katjon ne razlikuje mnogo od koordinacione sfere aluminijuma u slojevima gline, termalni tretman montmorilonita sa proširenim razmakom između slojeva stvara formaciju kovalentnih veza („kalemjenja“) između slojeva i katjona u interlaminarnom prostoru (slika 19). Ove kovalentne veze između slojeva i polualuminijumskih katjona onemogućavaju dalju izmenu jona i obezbeđuju stabilnost materijala prema kalcinaciji, abraziji itd. Kovalentna veza između velikih katjona i slojeva se opisuje kao pilarenje i glina se tada naziva pilarena glina. Kao što je već rečeno najviše korićene pilarene gline se sastoje od mešavine polialuminijumskih katjona među kojima je najzastupljeniji polielektrolit sa 13 aluminijumovih atoma povezanih okso ili hidroksilnim mostovima koji su dobijeni hidrolizom ili kondenzacijom Al^{3+} soli pri kontrolisanim baznim uslovima (na primer $Al_3O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ polikatjon dobijen iz $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, (jed. (94)). Ovakve pilarene gline se koriste u heterogenoj katalizi kako bi se unapredilo generisanje materijala izrađenih od gline (Ding et al., 2001; Navalon et al., 2010; Tournassat et al., 2011). Prisustvo pilara omogućava pristup unutrašnjoj površini slojevite gline i omogućava pojavu mikroporoznosti u inače neporoznoj glini. Pristup nekatjonskih substrata međuslojnom prostoru pilarenih glina povećava katalitičku aktivnost pilarenih glina u odnosu na originalni montmorilonit.



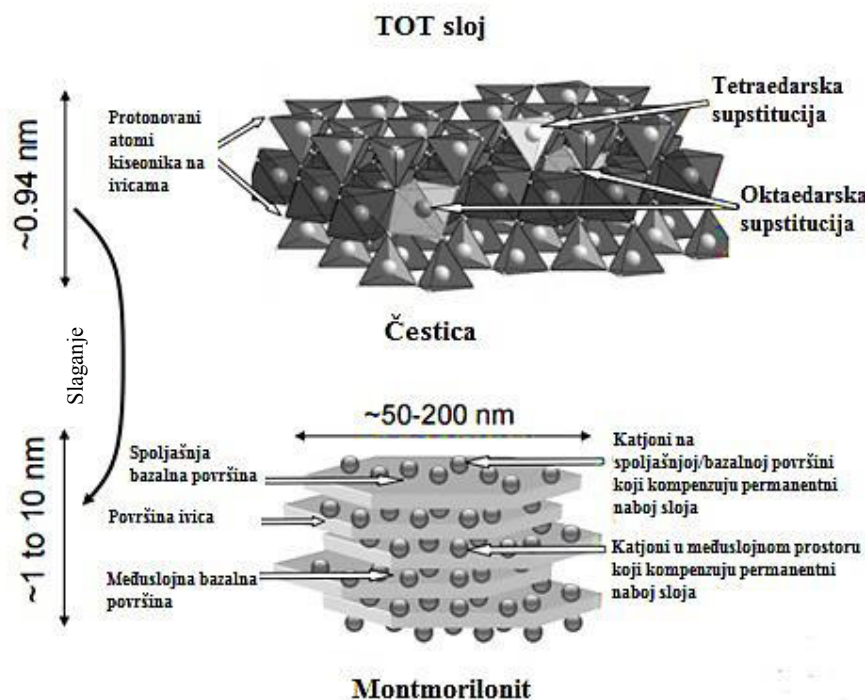
Za pilarenje glina pored aluminijuma (Al_{13}) mogu se koristiti i drugi polikatjoni metala kao što su Si, Ti, Zr, Cr, Fe, Ga (Belver et al., 2004). Interkalacija polikatjonima gvožđa je posebno interesantna zbog katalitičkih svojstava faza gvožđa, koja u kombinaciji sa osobinama površine pilarenih glina može obezbediti dobre osobine nstalog čvrstog materijala. Ovaj metod se najčešće bazira na hidrolizi Fe III-nitrata sa natrijum karbonatom. Opšta formula sintetizovanog polikatjona je $Fe(OH)_x^{y+}$, gde je x manji od tri što rezultira katjonskim vrstama, kao što su $Fe(OH)_{2,9}^{0,1+}$, $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$, dimer $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$, trimer i Fe_{24} vrsta, itd. Drugi način da se izvrši inetrkalacija

gvožđa je korišćenje trinuklearnog acetatnog-hidroksno Fe^{3+} katjonskog kompleksa $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{-COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (Belver et al., 2004).

Interkalacija u kombinaciji Al-Fe rastvora je takođe zastupljena. Obično je Al glavni katjon upotpunjen sa malim količinama gvožđa, koji se zajedno dalje hidrolizuju pod uslovima za polimerizaciju aluminijuma. Gvožđe se inkorporira u strukturu gline, ali nije sigurno da li su Fe i Al polikatjoni nezavisni jedno od drugog ili oba elementa formiraju istu strukturu (Lee et al., 1989). Bergaya et al., 1993 su zaključili da u formaciji Al_{13} -sličnih polikatjona sa kompozicijom od $\text{Al}_{13-x}\text{Fe}_x$ Fe^{3+} joni mogu zameniti do 26% Al^{3+} u Al_{13} . Čvrste materije interkalirane sa Fe ili Al-Fe se koriste kao katalizatori za dehidrogenizaciju etilenbenzena, otvaranje prstena oksirana, CO hidrogenizaciju, oksidaciju sa hidrogen peroksidom, itd. (Belver et al., 2004; Onal, 2006; Navalon et al., 2010)

Pored gvožđa bakar je drugi prelazni metal koji ima katalitičku aktivnost potrebnu za Fenton reakciju, koji takođe nalazi široku primenu kada su pilarene gline u pitanju (Achma et al., 2008).

Takođe, hemijski rastvori drugih elemenata kao što su Be, Mg, Ti, Nb, Ta, Mo, Ni, Cu, B, Si, Bi mogu da se koriste kao potencijalni reagensi u procesu pilarenja.



Slika 19. Struktura montmorilonita i TOT sloj (Tournassat et al., 2011)

Karakteristike bentonita zavise od količine smektita i katjona koji podležu jonskoj izmeni prisutnih u međuslojnom prostoru (Hanuláková et al., 2013). Bentonit obično poseduje visok sadržaj SiO_2 i Al_2O_3 uz manji sadržaj drugih oksida. Bentoniti su dobri adsorbenti zahvaljujući svojim strukturnim karakteristikama. Glavna karakteristika ovih materijala je visok kapacitet za izmenu jona, mogućnost bubrenja i niska hidraulička provodljivost (Hanuláková et al., 2013; Sidhoum et al., 2013). Postoji nekoliko tipova bentonita koji su podeljeni na osnovu dominantnog izmenjivog katjona u montmorilonitu, na primer natrijumov bentonit i kalcijumov bentonit (Borrelli et al., 2013). Kalcijumov bentonit je najzastupljeniji od smektita na mnogim lokacijama širom sveta. Dok je natrijumov bentonit relativno redak u poređenju sa kalcijumovim, i karakteriše ga veća mogućnost bubrenja u vodi u odnosu na kalcijumov bentonit (Fu and Chung, 2011). Katjonska

izmena („natrijum unutra, kalcijum napolje“) povećava razmak između slojeva bentonita, omogućavajući ulaz vodi (*Barbanti et al., 1997*).

Hemijski tretmani glina mogu modifikovati njihovu strukturu, teksturu i/ili druge osobine (*Elkhalifah et al., 2013*). Tako su bentoniti klasifikovani na nativni bentonit, aktivni bentonit (kiseli, bazni tretman), i organski bentonit (organski tretman) (*Huang et al., 2013*). Alkalna aktivacija se odigrava putem tretmana pomoću natrijum karbonata (sode). Koristi se 2 - 4% sode u industriji za obradu bentonita nižeg kvaliteta (*Karagüzel et al., 2010*). Kisela aktivacija bentonita sa HCl ili H₂SO₄ rezultuje u menjanju sastava, površine i poroznosti kao i poboljšanja njegovih apsorpcionih sposobnosti (*Karimi and Salem, 2011; Komadel and Madejová, 2013*). Takođe, tretman kiselinama uklanja kalcijumove jone sa površine i krajeva slojeva, što povećava ukupno negativno naelektrisanje (*Murray, 2000*). *González-Pradas et al., 1991* su proučavali razvoj površinskih karakteristika nakon tretmana kiselinom i zaključili su da osobine površine bentonita zavise od koncentracije kiseline dostižući maksimalnu vrednost (292 m²/g) kada se bentonit aktivira 1M sumpornom kiselinom i zagreva na 100°C. Organski bentonit se proizvodi modifikacijom bentonita sa kvaternarnim amonijum katjonom putem procesa katjonske izmene (*Fu and Chung, 2011*). Tokom ove procedure hidratirani katjoni (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) koji neutrališu višak negativnog naelektrisanja zbog izomorfne supstitucije u silicijumovom tetraedru i/ili aluminijumovom oktaedru, su zamenjeni sa kvaternarnim amonijum katjonima u prostoru između slojeva (*Sarkar et al., 2011*). Neorganski katjoni se zamenjuju organskim katjonima. Stoga, površina bentonita može značajno menjati svoje visoko hidrofilne osobine za organofilne (hidrofobne) osobine (*Ma et al., 2011*).

Praznine u čvrstoj masi smeštene između i unutar čestica nazivaju se pore. Oblik pora može biti različit, poput cilindra, klinast, šupalj, itd. Prazna mesta u čvrstom materijalu čija je širina manja od 2 nm, između 2 nm i 50 nm, i veća od 50 nm nazivaju se mikroporama, mezoporama i makroporama. Radijus pore za koju se pretpostavlja da je cilindrična, može se uzeti kao polovina širine pora. Zapremina pora u 1 g čvrstog materijala je definisana kao specifična zapremina pora. Površina unutrašnjih i spoljašnjih zidova pora u 1 g čvrste materije predstavlja specifičnu površinu. Površinu najvećim delom čine zidovi mikropora i mezopora, dok je doprinos makroporozne površine ukupnoj površini zanemarljiv. Veliki broj metoda se koristi za procenu zapremine pora, površine i distribucije različite veličine pora. One uključuju živa porozimetre, gasnu adsorpciju-desorpciju pod niskom temperaturom, skeniranje elektronskom mikroskopijom, difrakciju X zraka pod niskim uglom, termoporometriju, filtraciju i fluidne tehnike (*Onal, 2006*).

Poroznost pilarenih-interkalovanih glina se može prilagoditi promenom veličine, oblika i koncentracije interkalovanih vrsta (*Gil et al., 2010*). Dobijene površine i mikroporoznost su četiri puta veće nego vrednosti nepilarenih glina. Na ovaj način, pilarene gline se mogu koristiti, na primer, u finoj hemiji kao katalizatori u sintezi biloški aktivnih multifunkcionalnih dihidropirimidona (*Singh et al., 2006*).

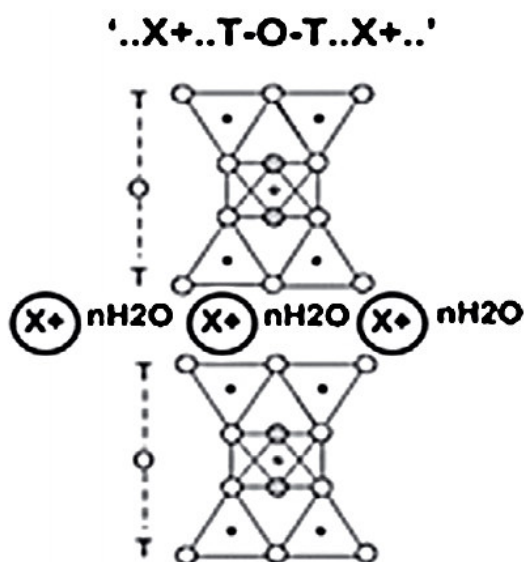
Smektit i drugi minerali gline ne adsorbuju nepolarne molekule kao što su azot, argon i etilen na odgovarajućim temperaturama. Ovi molekuli se mogu adsorbovati na smektit pri svojim temperaturama topljenja, ali ne dolazi do njihovog prodiranja između TOT 2:1 slojeva. Međutim, polarni molekuli vode se snažno adsorbuju. Molekuli vode u međuslojevima bentonita sušenog na vazduhu mogu biti zamenjeni drugim polarnim molekulima kao što su kratki lanci alkohola, glicerol, ugljenihidrati, etilen-glikol, monoetiletar, alifatični i aromatični amini, i organske boje (*Onal, 2006*). Ovi organski molekuli mogu manje ili više efikasno zameniti molekule vode u međusloju gline. Deo polarnih organskih molekula jače ili slabije solvatišu međuslojne katjone, dok je drugi deo molekula povezan između solvacionih slojeva. Jačina veze između katjonskog međusloja i rastvorenih molekula može biti različita od slabih agregata do kompleksnog vezivanja (*Onal, 2006*).

Minerali gline se mogu ponašati kao blage kiseline. Na svojoj površini imaju kiselinska mesta i Brenštedove kiseline (proton donor) i Laurijeve kiseline (akceptor elektronskog para). Količina kiselinskih mesta u jednom gramu čvrste materije se definiše kao kiselost specifične

površine (n_m/molg^{-1}). Kiselinska jačina čvrste površine zavisi od njenih proton-donor i elektro-akceptor sposobnosti. Kiselinska jačina čvrste površine se može okarakterisati putem konstante ravnoteže neutralizacione reakcije sa slabom bazom (Onal, 2006).

2.4.2.2. Bubrenje bentonita

Fizičko stanje bentonita može biti promenjeno povećanjem sadržaja vode, od bezvodnih čvrstih do hidratiranih materijala, polu-krutih plastika, gelova i suspenzija (Onal, 2006; Ndlovu and Bradshaw, 2016). Promena fizičkog stanja bentonita iz anhidrovanog čvrstog u gel se naziva bubrenjem (slika 20). Bubrenje se odvija između 2:1 (TOT) sloja u anglomeratnim česticama. U zavisnosti od obima rasta u bazalnom prostoru $d(001)$, između dva sloja, dva mehanizma bubrenja se mogu odvijati: kristalno (mikroskopsko) bubrenje i osmotsko (makroskopsko) bubrenje (Onal, 2006; Ndlovu and Bradshaw, 2016).



Slika 20. Bubrenje montmorinolita (Ndlovu and Bradshaw, 2016)

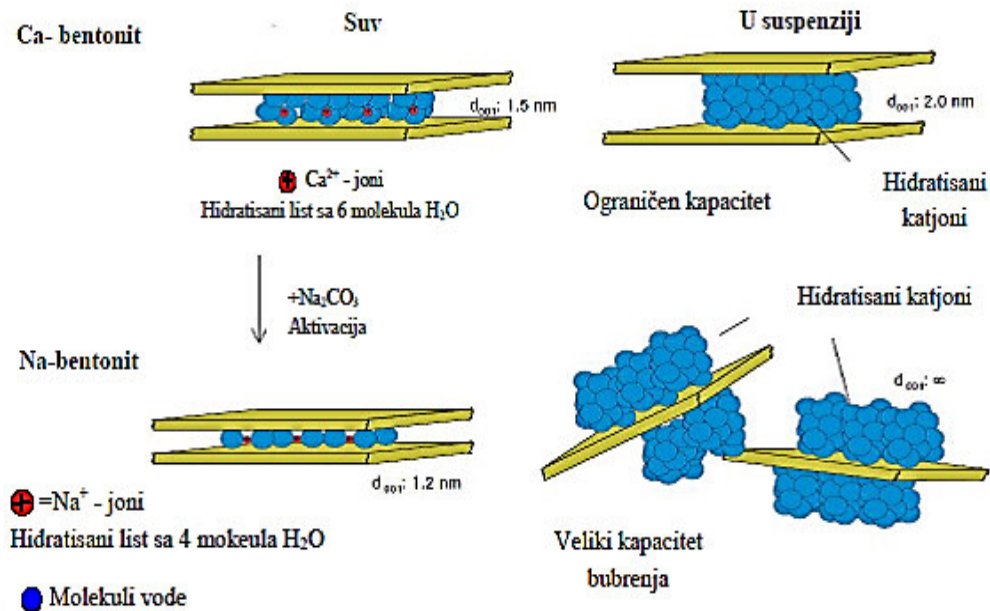
Kristalno bubrenje rezultuje multimolekulranom adsorpcijom vode na bazalnoj površini kristala. Javlja se u serijama diskretnih koraka, koji odgovaraju interkalaciji 0, 1, 2, 3 i 4 sloja vodenog molekula, adsorpcijom iz parne faze. Ovaj tip bubrenja je kontrolisan balansom između jakog elektrostatičkog privlačenja i hidratnih odbojnih sila. Takođe, bazalni razmak je ograničen u opsegu od 1,0 nm do 2,2 nm kristalnim bubrenjem. Bazalni razmak smektitita može se povećati iznenada za nekoliko desetina nanometara zavisno od sadržaja vode usled osmotskog bubrenja u tečnoj vodi (Onal, 2006; Ndlovu and Bradshaw, 2016).

Osmotsko bubrenje se proučava generalno na osnovu teorije difuznog duplog sloja. Povećanje bazalnog razmaka bubrenjem zavisi od mineralogije bentonita, ekspanzije usvojene vode, od veličine elektronegativnosti i energije hidratacije izmenjivih katjona (Onal, 2006; Ndlovu and Bradshaw, 2016).

Kod Ca-bentonita, električne sile vezivanja između jona kalcijuma i negativno naelektrisanih čestica površine su dovoljno jake da sačuvaju strukturu, ali su zbog toga uslovi prostora limitirani za dodatno vezivanje vode. Ca-bentonit može da adsorbuje 150% i 200% vode u odnosu na svoju težinu. Na-bentonit ima suprotan efekat. Elektronske interakcije između monovalentnog Na jona i negativno naelektrisane strukture su mnogo slabije u odnosu na dvovalentni Ca^{2+} . Stoga, voda može potpuno ući u strukturu, između slojeva, okružujući jone Na^+

sa većim hidratiranim slojem. Rastojanje se povećava tako da se Na-montmorilonit kristal deli na 15 - 20 pojedinačnih fragmenata. Inedks bubrenja je znatno veći za Na-montmorilonit u odnosu na Ca-montmorilonit, stoga se Na-montmorilonit više koristi u industrijskoj primeni i u životnoj sredini. Na slici 21 je prikazana razlika u strukturi Ca^{2+} - i Na^+ -bentonita, kao i način njihovog bubrenja (Onal, 2006).

Nakon hidratacije kod nekih glina ne mora doći do bubrenja. Na-montmorilonit katarakteristično bubri u vodi za razliku od Ca i Mg-montmorilonita. Razlike u karakteristikama bubrenja različitih glina mogu se dovesti u vezu sa njihovim hemijskim sastavom, vrstom i stepenom izomorfne izmene u njihovoj strukturi i količini i prirodi izmenjivih katjona (Brindley and Brown, 1981).



Slika 21. Bubrenje Ca- i Na- bentonita

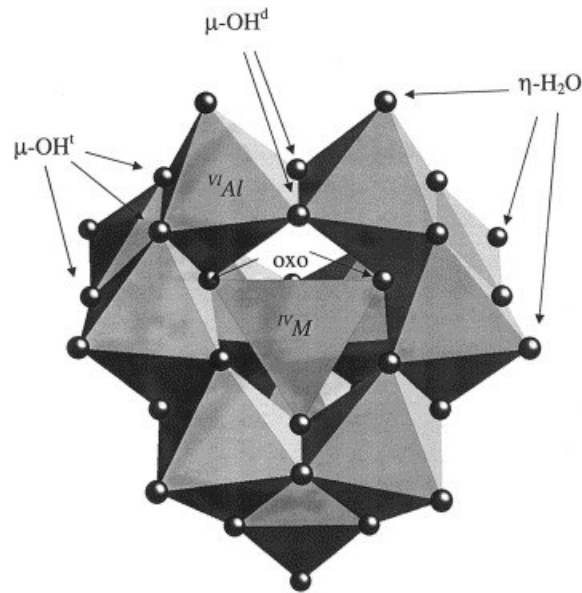
2.4.2.3. Proces pilarenja

Kataliza i adsorpcija zahtevaju materijale sa velikom poroznošću i velikom površinom. Iako montmorilonit ima površinu od približno $40\text{-}70\text{ m}^2/\text{g}$ i poroznost od približno $0,0006\text{-}0,010\text{ cm}^3/\text{g}$, njegova slojevita struktura se može proširiti putem organskog ili neorganskog pilarenja. Gline su podložne izmeni katjona. Pilari mogu biti veliki neorganski metalpolioksokatjoni koji se inkorporiraju između aluminosilikatnih slojeva gline. Ovi polioksokatjoni (Al, Zr, Cr...) se dalje konvertuju u stabilne metalne okside pilara kroz korak kalcinacije, držeći slojeve odvojenim stvarajući time mikroporoznost. Interlamelarni prostor koji je bio približno $3,0\text{ \AA}$ može dostići vrednost od 20 \AA . Poroznost pilarenih-međuslojevitih glina može biti modifikovana menjanjem veličine, oblika i koncentracije inkorporiranih vrsta (Gil et al., 2010). Površina i mikroporoznost pilarenih glina mogu biti i do četiri puta veći od nepilarenih glina. Takođe, gline mogu biti interkalcinovane sa organskim komponentama. Među glinama montmorilonit je najviše upotrebljavana glina u hemiji pilarenja. Iako se nalazi u prirodi i kapacitet jonske izmene mu je velik ($50\text{-}150\text{ mequiv}/100\text{ g}$ gline). Takođe, i drugi smektiti imaju široku primenu kao što su saponit, bijedelit, nontronit, hektorit.

Proces pilarenja počinje sa interkalacijom metalpoliokso katjona koji su veliki kompleksi (oko 10 \AA) sačinjeni od klastera atoma kiseonika i metala. Odgovarajuće naelektrisanje promoviše

izmenu katjona i interakciju sa negativno naelektrisanim aluminosilikatnim slojem. Na primer polioksokatjon aluminijuma je Keggin jon (slika 22) $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, (Al_{13}), koji se sastoji iz 13 atoma aluminijuma čije ukupno naelektrisanje iznosi 7^+ . Struktura Keggin jona je simetrična sa centralnim tetraedarski četverostruko koordinisanim Al^{3+} okružen sa 12 oktaedarski koordinisanim Al^{3+} . Keggin jon se najčešće sintetiše u rastvoru Al^{3+} titrovanim sa NaOH ili KOH. Keggin jon se može formirati pri odnosu hidrolize $[OH]/[Al^{3+}]$ od 1,5-2,5, ovaj odnos mora biti manji od 2,5 kako ne bi došlo do taloženja $Al(OH)_3$ (Gil et al., 2010).

Konvencionalni proces pilarenja se može sumirati na sledeći način. Pilareni reagens se predhodno pripremi, zatim se suspendovana glina meša sa rastvorom poliokso katjona i ostavlja na temperaturi oko $80^{\circ}C$ 18h. Nakon procesa interkalacije glina se odvaja, pere i kalcinuje ($300-800^{\circ}C$ 5h, pri čemu Keggin jon prelazi u neutralni Al_2O_3 gde se voda oslobađa dehidroksilacijom, a ne dehidratacijom, a protoni migriraju kroz Si-O₆ prstenove do praznih katjona u O-sloju). Dobijeni uzorak se naziva PILS (pilarena glina).



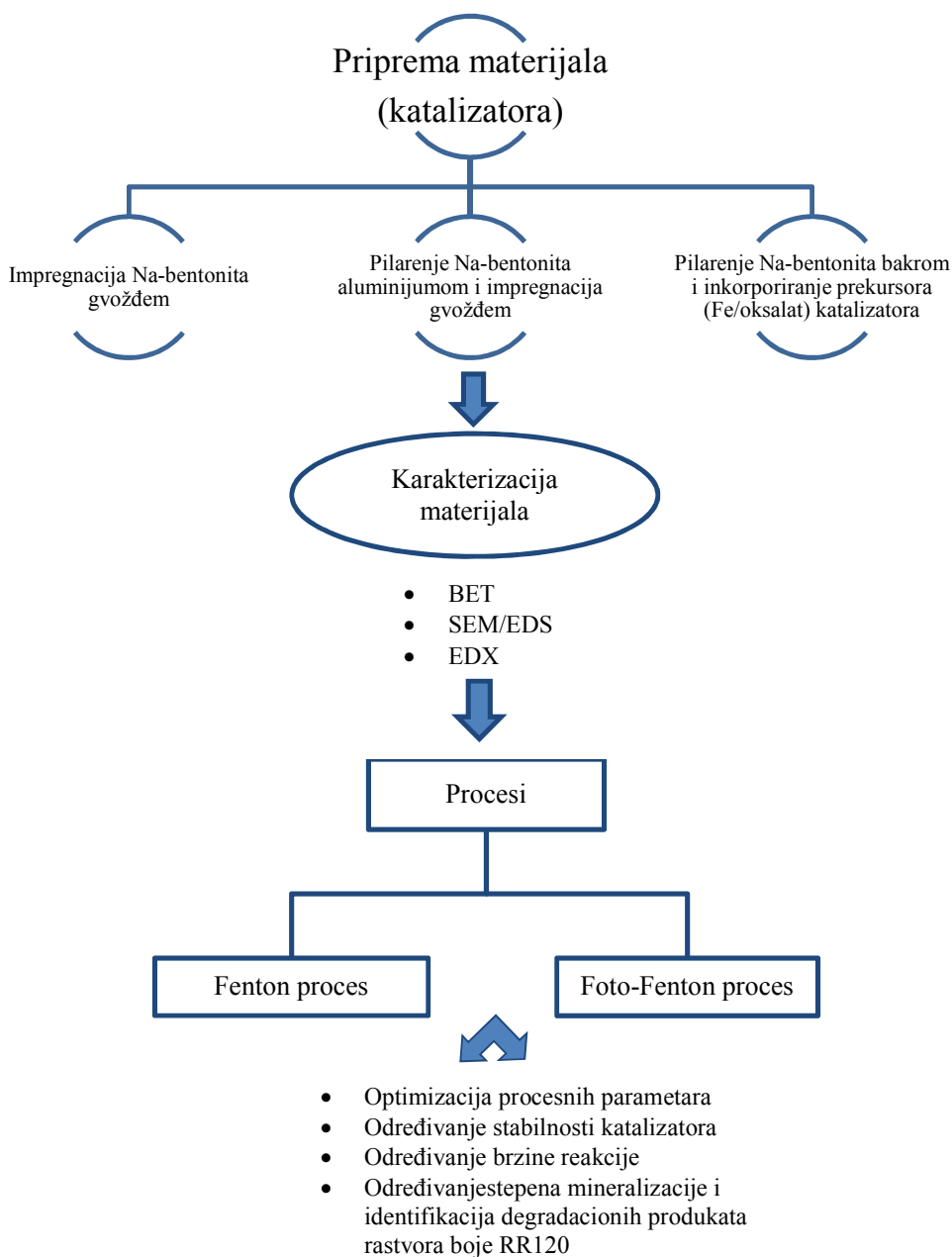
Slika 22. Keggin jon

Struktura se sastoji iz centralnog AlO_4 tetraedra okruženog sa 12 AlO_6 oktaedra raspoređenog u četiri trimerne subjedinice. Takođe, u strukturi se nalaze i 12 ekvivalentnih $\eta-OH_2$ (vodonične veze) mesta i dva različita seta μ_2-OH mesta koja povezuju ivice AlO_6 oktaedra. Jedan set μ_2-OH mosta povezuje AlO_6 oktaedar sa unutrašnjošću iste trimerne subjedinice (OH^t), i drugi set μ_2-OH (OH^d) povezuje oktaedar iz razločite subjedinice; $M=Al$ (Rustand et al., 2004)

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Plan eksperimenta

Cilj rada bio je poređenje uticaja sunčevog zračenja i efikasnosti uklanjanja boje (sintetički rastvor boje Reactive Red 120 (RR120)) primenom Fenton i foto-Fenton procesa sa ferioksalatom i Al, Fe-bentonitnim katalizatorima, kao i primena paraboličnog koncentrišućeg reaktora u cilju što boljeg iskorišćenja sunčevog zračenja i unapređenja fotokatalitičkih performansi procesa. Šema plana eksperimenta prikazana je na slici 23.



Slika 23. Šematski prikaz plana istraživanja

3.2. Metode pripreme katalizatora

Modifikacija bentonita izvršena je: a) impregnacijom gline gvoždem; b) pilarenjem gline alumijumom i impregnacijom gvoždem i c) pilarenjem gline bakrom i inkorporiranjem prekursora gvožđe/oksalata.

Impregnacija Na-bentonita izvršena je prema modifikovanoj metodi (*Iurascu et al., 2009*) i izvodila se na sledeći način: odmereno je 1 g gline, dodato u 50 ml destilovane vode, potom je nastala suspenzija energično mućkana do njene potpune homogenizacije i ostavljena da bubri 30 min. Nakon toga se u 0,2 M rastvor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dodao Na_2CO_3 posle čega je usledilo mešanje na magnetnoj mešalici 2 h. Takođe, izvođenjem eksperimenta vodilo se računa da se održava odnos $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} = 1$. Pripremljeno je šest odnosa Fe/gline: 1,25; 3; 5; 7; 9 i 11 mmolFe/g. Dobijeni rastvor se potom dodavao suspenziji gline i mešao u trajanju od 2 h. Nakon mešanja novonastala suspenzija stajala je 24 h na 100°C, potom se centrifugirala 3x, sušila na 100°C i kalcinovala na 350°C i 500°C 2 h. Uzorci ovih materijala su obeleženi sa FeB.

Druga metoda sinteze (katalizator AlFeB) bazirana je na interkalaciji bentonita Al^{3+} jonima. Izvodena je hidrolizom Al^{3+} sa 1M NaOH (odnos $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} = 2,4$), praćena mešanjem i zagrevanjem na temperaturi od 60°C (slika 24). Nakon završetka titracije, dobijeni rastvor je dodat u suspenziju gline, zatim se mešao 12 h, nakon čega je izvršena impregnacija suspenzije Fe^{3+} pri istim odnosima Fe/gline (1,25; 3; 5; 7; 9 i 11 mmolFe/g). Novoformirani rastvor je dalje mešan 12 h. Zatim je vršeno ispiranje, sušenje (100°C) praćeno kalcinacijom na 350°C tokom 2 h (*modifikovana metoda Belver et al., 2004 i Ramirez et al., 2007*).

Priprema katalizatora pilarenjem gline bakrom i inkorporiranjem prekursora gvožđe/oksalat (CuOFeB) postignuta je u dve faze. Prva faza je bila pripremanje suspenzije pilarenog bakar-bentonita, dok je u drugoj fazi izvršena inkorporacija jona gvožđa (*modifikovana metoda Ayodele and Hameed, 2013a*). U cilju utvrđivanja odgovarajućih koncentracija bakra i odnosa Fe/oksalata kako bi se obezbedile dobre performanse katalizatora ispitivane su tri različite koncentracije bakra: 0,03 mol/dm³, 0,07 mol/dm³ i 0,14 mol/dm³ kao i četiri različita odnosa Fe/oksalata: 1:1,52; 1:1,24; 1:0,83; 1:0,4, pri koncentraciji Fe/glina od 1,25 mmolFe/g.

Rastvor za pilarenje bakra pripremljen je rastvaranjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i NaOH, održavajući odnos $\text{OH}^-/\text{Cu} = 2,25$ uz podešavanje pH na 4,1 (slika 25). Pripremljeni rastvor se polako dodavao suspenziji sirovog bentonita (RB) (1:25 g/v) uz konstantno mešanje 12 h. Nakon ispiranja suspenzije, rastvor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ je dodat u suspenziju pilarenog bakar bentonita i mešan 6 h uz zagrevanje na 50°C u mraku. Zatim je vršeno ispiranje i sušenje na 110°C, potom kalcinacija na 350°C u trajanju od 2 h.



Slika 24. Priprema katalizatora AlFeB

Pripremljeni katalizatori su dalje usitnjavani do veličine čestica $< 0,06$ mm (slika 26).



Slika 25. Priprema katalizatora CuOFeB

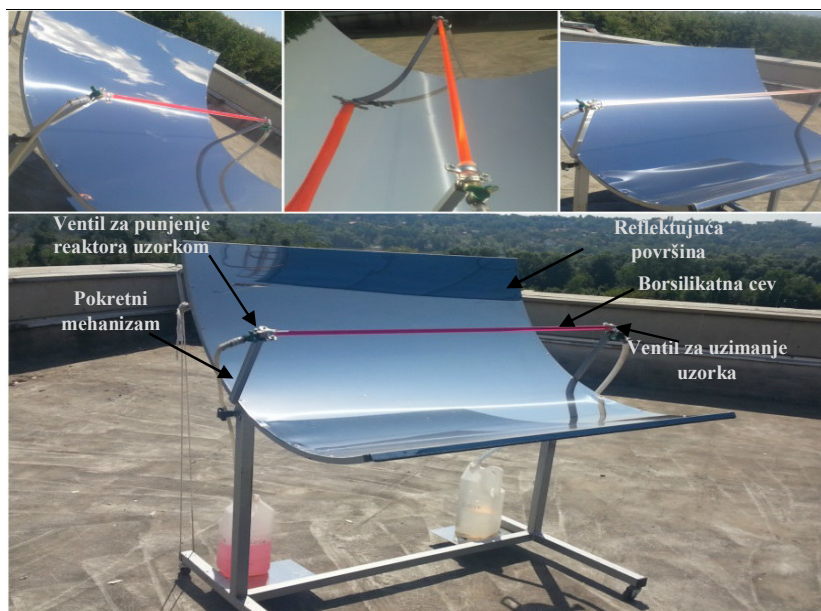


Slika 26. Separacija čestica katalizatora određene veličine

3.3. Solarni reaktor

Solarni parabolični koncentrišući reaktor je dizajniran i primenjivan u eksperimentalnim analizama degradacije rastvora tekstilne boje RR120.

Solarni fotokatalitički eksperimenti izvedeni su u statičkom paraboličnom koncentrišućem kolektoru sa jednom osovinom (slika 27). Kolektor se sastoji iz borsilikatne cevi za apsorpciju zračenja (dužina 129,70 cm, spoljašnji prečnik: 1,86 cm, unutrašnji prečnik 1,26 cm), mehanizma za praćenje Sunca i visoko reflektujuće koncentrišuće površine (dužine 129,70 cm, širina parabole 113 cm, parabolični ugao 90°), kapaciteta 175 ml. Reflektujuća površina je napravljena od prohromskog nerđajućeg lima. Solarno zračenje se reflektuje pomoću reflektujuće koncentrišuće površine i fokusira se na apsorpcionoj cevi. Na krajevima cevi se nalaze ventili, jedan koji služi za punjenje uzorka, a drugi za uzorkovanje. Mehanizam za praćenje omogućava da se sunčeva svetlost tokom vremena trajanja reakcije fokusira na apsorpcionu cev, koja se nalazi u fokusnoj liniji reflektujuće površine reaktora (Ceylan and Ergun, 2014; Goswami and Kreith, 2016).



Slika 27. Solarni parabolični reaktor korišćen u eksperimentima

3.4. Procedura eksperimenta

U ovom radu ispitivane su efikasnosti Fenton i foto-Fenton procesa u degradaciji molekula reaktivne boje RR120.

Pre optimizacije operativnih uslova datih procesa, izvršena je serija eksperimenata u cilju utvrđivanja adekvatne procedure pripreme materijala koji će se koristiti kao katalizatori, tj. modifikacije korišćenog Na-bentonita.

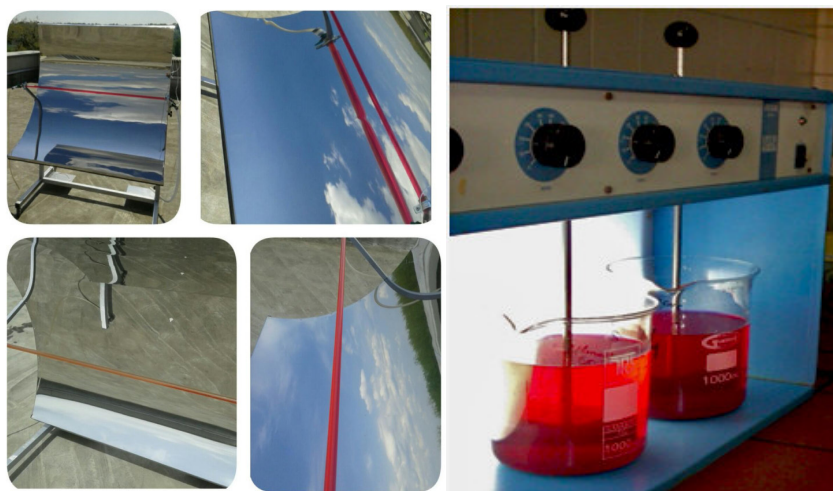
Ispitivanje stabilnosti pri različitim temperaturnim uslovima kalcinacije i optimalnog odnosa Fe/glina potrebnog za postizanje odgovarajuće katalitičke aktivnosti izvršeno je na materijalima FeB i AlFeB. Rezultati ovih ispitivanja su na dalje korišćeni u pripremi CuOFeB, pri čemu je, imajući u vidu specifičnost uslova pripreme i faktore koji utiču na buduću efikasnost ovog katalizatora, ispitan potreban odgovarajući odnos Fe/oksalat i koncentracija bakra koja je potrebna za pripremu materijala. Dati pripremljeni materijali testirani su u Fenton procesu obezbojavanja, pri čemu su uzorci bili izloženi prirodnom izvoru svetla u cilju ispitivanja fotokatalitičkih svojstava materijala. Na osnovu rezultata postignute efikasnosti obezbojavanja i istovremene stabilnosti katalizatora, izabrani su materijali koji su korišćeni u optimizaciji Fenton i foto-Fenton procesa degradacije RR120.

Eksperimenti optimizacije Fenton i foto-Fenton procesa su izvođeni na sledeći način: nakon dodavanja pripremljenog katalizatora (0,01 - 0,2 g/l) u rastvor RR120 (100 - 500 mg/l), podešena je pH vrednost (3 - 7) i dodat je vodonik-peroksid (0,62 - 10 mM).

Rastvor boje RR120 je zatim postavljan na mešanje 120 o/min 390 min tokom reakcije Fenton procesa u aparaturi za JAR test (slika 28).

Foto-Fenton proces je izvođen u solarnom koncentrišućem paraboličnom reaktoru. Kako bi se obezbedio kontakt katalizatora sa sintetičkim rastvorom boje RR120 u reaktoru, cela smeša je mešana u mraku na magnetnoj mešalici 5 minuta pre postavljanja u solarni reaktor (slika 28). Eksperimenti praćeni tokom foto-Fenton procesa su izvedeni u kampusu Univerziteta u Novom Sadu na otvorenom krovu (Širina: 45°14'44.19" N; Dužina: 19°51'11.29" E) tokom prolećnog (april/maj) i letnjeg perioda (jun/jul) godine pri uslovima vedrog neba, uz konstantno solarno zračenje od 550 W/m² i 950 W/m² za proleće i leto. Intenzitet sunčevog zračenja održavao se konstantnim rotacijom reaktora duž njegove ose i orijentisanjem istok-jug. Maksimalno vreme izlaganja sunčevom zračenju iznosilo je 390 minuta od 8:30 do 15:00 h, nakon čega je vršeno centrifugiranje na 3000 o/min tokom 5 min. Alikvoti su odmah analizirani.

Takođe, merena je temperatura vazduha i iznosila je 11 - 25°C i 27 - 38°C za prolećni i letnji period godine, redom.



Slika 28. Obezbojavanje sintetičkog rastvora boje Reactive Red 120 u reakcionim uslovima sa i bez solarnog zračenja

U toku ispitivanja optimalnih uslova, nakon sprovedenog Fenton i foto-Fenton procesa uzimani su uzorci za određivanje efikasnosti obezbojavanja (efikasnost računata prema formuli 95) i sadržaja izluženih metala.

$$E(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100, \quad (95)$$

Gde je:

A_0 - početna apsorbancija rastvora boje Reactive Red 120 i

A - apsorbancija rastvora boje Reactive Red 120 nakon određenog vremena.

Nakon određivanja optimalnih uslova Fenton i foto-Fenton procesa uzimani su uzorci u odgovarajućim vremenskim intervalima u cilju utvrđivanja brzine reakcije oba procesa. Takođe, određivana je indentifikacija degradacionih produkata i stepen mineralizacije merenjen ukupnog organskog ugljenika (TOC) prema sledećoj jednačini:

$$\frac{TOC_2 - TOC_1}{TOC_2} \times 100\% \quad (96)$$

Gde je:

TOC_1 - rastvor boje RR120 nakon procesa obezbojavanja

TOC_2 - rastvor boje RR120 pre procesa obezbojavanja

Udeo homogenog Fenton procesa je ispitivan tako što se nakon završenog Fenton i foto-Fenton procesa vršilo centrifugiranje i iz rastvora uzimalo 10 ml koji su služili kao katalizator u novom Fenton procesu uz zadržavanje istih uslova reakcije.

Takođe, spitivana je efikasnost primene datih procesa pri optimalnim uslovima na realnom efluentu koji potiče iz fabrike tekstila.

Tokom procesa obezbojavanja određivan je i kapacitet generisanja hidroksilnih radikala. Naime, nakon 70 min reakcije i 120 min reakcije uzeti su uzorci od kojih je pravljen serija od četiri rastvora radnih koncentracija: 38,46; 19,23; 9,62; 0,96 mg/ml. Sve radne probe i kontrole su rađene u tri ponavljanja. Radna proba se sastojala od 2-deoksi-D-riboze, ekstrakta nakon procesa obezbojavanja i fosfatnog pufera. Inkubacija radne probe je trajala 60 min na 37°C, nakon čega je dodat EDTA i TBA. Zatim je kuvana 10 min na 100°C u cilju formiranja karakteristične ljubičaste boje kompleksa (TBAMDA). Nakon kuvanja i hlađenja merena je apsorbancija rastvora na 532 nm i određivana RSC vrednost.

Iz razlike radne probe (A_{rp}) i korekcije (A_{kor}) izračunate su apsorbancije uzoraka (A_{uzorka}) za svaku koncentraciju rastvora:

$$A_{uzorka} = A_{rp} - A_{kor} \quad (97)$$

Potencijal neutralizacije hidroksilnih radikala rastvora boje nakon procesa obezbojavanja izračunat je na osnovu sledeće jednačine:

$$R_{\text{radical}} S_{\text{cavenging}} C_{\text{capacity}(\cdot\text{OH})} (\%) = (1 - A_{uzorka} / A_{kontrola}) \times 100\% \quad (98)$$

3.5. Dizajn eksperimenta primenom Design-Expert Software

Dobro isplanirani eksperimenti mogu pružiti mnogo više informacija u odnosu na neplanirane eksperimente. Stoga je vrlo važno razviti plan eksperimenta koji opisuje i predviđa njegov tok i opisuje test svakog parametra.

Tok kreiranja eksperimenta:

- Selektuje se odgovarajući model. Fit Summary prikazuje F-testove, lack-of-fit i druga adekvatna merenja koja se mogu koristiti pri odabiru odgovarajućeg modela.
- Primenjuje se analiza varijanse-ANOVA kako bi se analizirali koeficijenti izabranog modela.
- Pregledaju se dobijeni podaci u cilju statističke validacije modela.
- Ukoliko model izgleda dobro, crtaju se grafici u cilju interpretacije rezultata. Obavljena analiza i kontrola modela u 3. i 4. koraku pokazuju da li je model dobar ili nije.
- Optimizacija se može raditi numerički i grafički.
- Primenjuje se metoda propagacije greške kako bi se pronašla podešavanja koja minimiziraju varijacije u odgovoru.
- Potvrđeni eksperimenti se dalje mogu primeniti.

Operativne varijable u ovom eksperimentu bile su pH vrednost, koncentracija vodonik-peroksida i doza katalizatora. Analiza odzivne površine utvrđivana je pomoću Design-Expert 11.0.3. Software (Stat-Ease Inc., Mineapolis, SAD), kako bi se odredio uticaj izabranih varijabli na efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora boje. Uslovi reakcije su bili isti kao u eksperimentalnom delu optimizacije operativnih parametara. Primenom date metode dizajna eksperimenta kreirano je 15 proba. Linearni model je izabran kako bi se opisali efekti pH vrednosti, koncentracije H₂O₂ i efikasnosti obezbojavanja katalizatora, tako da su eksperimentalni podaci fitovani linearnom funkcijom.

3.6. Materijali i hemikalije

Prilikom realizacije eksperimenta korišćene su sledeće hemikalije i materijali: komercijalna organska boja Reactive Red 120 (RR120) (CAS br. 61951-82-4, EC br. 263-351-0), H₂C₂O₄, Fe(NO₃)₃·9H₂O, H₂SO₄, NaOH, AlCl₃·6H₂O, HCl, CuCl₂·2H₂O 30% H₂O₂, Na₂CO₃, fosfatni pufer, 2-deoksi-D-riboza, C₄H₄N₂O₂S (TBA), HClO₄, CCl₃COOH (TCA), EDTA (Sigma Aldrich). Pored toga, korišćen je i Na-Bentonit klase Claris-p70, proizveden u „Bentoproduct“ kompaniji od bentonita eksploatisanog u blizini Šipova (BiH) u komercijalne svrhe. Karakteristike bentonita prikazane su u tabeli 6 iz koje se takođe može videti da najveći deo bentonita čini montmorilonit.

Tabela 6. Karakteristike bentonita

Parametar	Vrednost
Montmorilonit	88 – 92 %
C.E.C.	90 – 120 meq/100 g
Vlaga	8 – 10 %
pH	8 – 10 (5 g/ 100 ml)
As	<2 ppm
Pb	<2 ppm
Fe	<0,015 %
Na	<0,8 %
Ca	<0,8 %

Sve upotrebene hemikalije su bile analitičkog stepena čistoće. Sintetički rastvori su pripremani dejonizovanom vodom. Takođe, vršeni su i eksperimenti sa realnim efluentom (RE) poreklom iz sektora tekstilne industrije. Na slici 29 prikazana je molekulska struktura i UV-vis spektar RR120 od 700 do 200 nm.

Generalne karakteristike boje Reactive Red 120

Kisela reaktivna boja

Klasa: diazo boja (-N=N-)

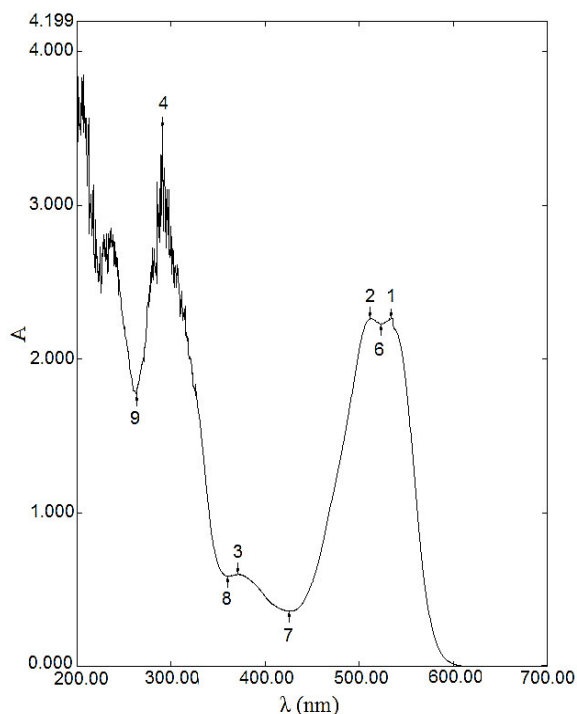
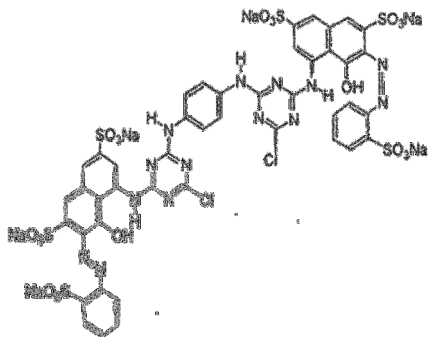
Kolor indeks naziv: Reactive Red 120

Molekulska formula: C₄₄H₂₄Cl₂N₁₄O₂₀S₆Na₆

Molarna masa: 1469.98 g/mol

EINECS: 263-351-0

Izgled: prah tamno ljubičaste do crne boje



Slika 29. Molekulska struktura i UV-vis spektar Reactive Red 120

3.7. Analitičke metode

Strukturna i elementarna analiza materijala

Strukturna analiza katalizatora izvršena je korišćenjem 77 K N₂ adsorpciono-desorpcione izoterme AutosorbiQ Surface Area Analyzer (Quantochrome Instruments, USA). Za određivanje specifične površine korišćena je višestepena metoda BET (Brunauer–Emmett–Teller). Zapremine mezopora izvedene su izotermama desorpcije korišćenjem modela BJH (Barrett–Joyner–Halenda), dok su zapremine mikropora izračunate korišćenjem t-test metode.

Strukturni i elementarni sadržaj određen je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) sa energetsom disperzijom x zraka (EDX) (electron microscope with EDX and surface analysis Hitachi TM3030 (Japan)). Takođe, rađena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR). FTIR spektri katalizatora (AlFeB i CuOFeB) i sirovog bentonita (RE) su snimljeni u transmissionom modu, između 400–4000 cm⁻¹, korišćenjem infracrvenog spektrofotometra sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR Nexus 670, Thermo Nicolet, USA). Uzorci za FTIR spektroskopiju su pripremljeni mešanjem određene mase uzorka i KBr (spektroskopske čistoće). Dobijena smeša je homogenizovana i pripremljene su tablete. Slepna proba se sastojala od KBr čuvanog pod istim uslovima kao i smeše uzorka i KBr. Sva FTIR snimanja vršena su na sobnoj temperaturi.

Koncentracija izluženog gvožđa i stepen obezbojavanja rastvora boje

Ukupna koncentracija gvožđa određena je atomskim apsorpcionim spektrofotometrom Perkin Elmer AAnalyst 700, prema standardnoj metodi (USEPA 7000B). Obezbojavanje sintetičkog rastvora boje je praćeno merenjem apsorbanca (A) na talasnoj dužini 511,9 nm koristeći UV-vis spektrofotometar PG Instruments Ltd. T80 + UV-vis, Model: UV 1800 (Shimadzu, Japan). Merenje pH je izvršeno korišćenjem pH metra inoLab pH/ION 735 (WTW GmbH, Germany), a odvajanje katalizatora od vodenog rastvora je vršeno na centrifugi SIGMA 3-16P na 3000 o/min. Intenzitet sunčevog zračenja meren je instrumentom za merenje solarnog zračenja PL-110SM Solar Radiation Measuring Instrument (Voltsraft, Germany).

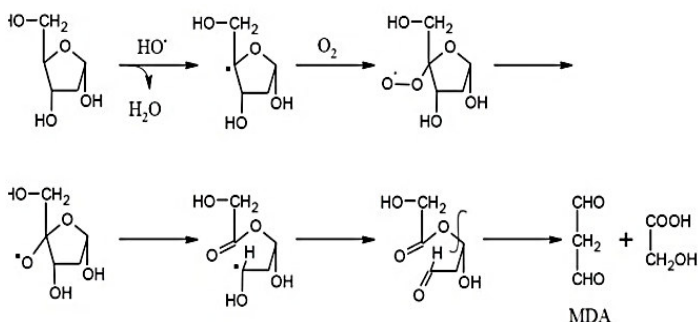
Stepen mineralizacije i identifikacija degradacionih produkata

Procenat mineralizacije određen je merenjem sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) korišćenjem analizatora Elementar Germany Liqui TOC II, primenom standardne metode SRPS ISO 6060:1994.

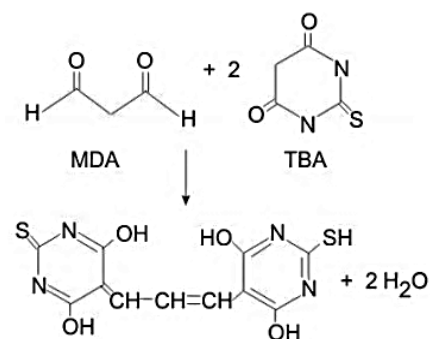
Kvalitativna gasno-hromatografska/maseno spektrometrijska (GC/MS skining) analiza korišćena je za identifikaciju prirode produkata degradacije sintetičkog rastvora boje. Uzorci su pripremani ekstrakcijom sa heksanom i dihlormetanom prema *Józwiak et al., 2007*, a nakon uparavanja snimani na gasnom hromatografu sa masenim detektorom (GC Agilent 7890A/MSD 5975C).

Određivanje generisanih hidroksilnih radikala

Hidroksil radikal se može odrediti reakcijom degradacije deoksiriboze modifikovanom metodom Gutteridge-a (*Halliwell et al., 1987*). Hidroksilni radikali koji su nastali u Fentonovoj reakciji započinju reakciju oduzimanjem H atoma 2-deoksiriboze gradeći malondialdehid (MDA) koji dalje reaguje sa tiobarbiturnom kiselinom (TBA) (slika 30,31). Tako nastali obojeni produkti reakcije se dalje određuju spektrofotometrijski na $\lambda = 532$ nm.



Slika 30. Reakcija nastajanja malondialdehida (*Cheesman et al., 1998*)



Slika 31. Reakcija tiobarbiturne kiseline i malondialdehida

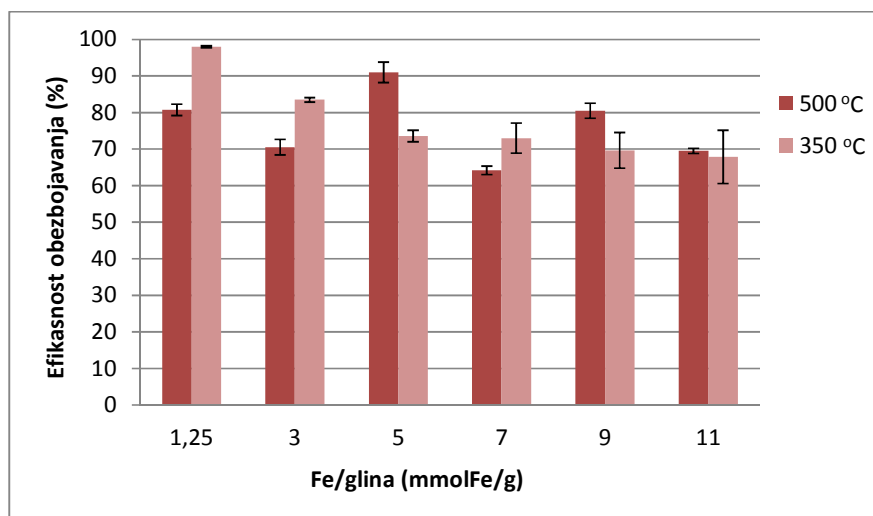
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Aktivnost i stabilnost katalizatora u zavisnosti od uslova pripreme

Istraživanja uticaja uslova impregnacije i pilarenja Na-bentonita izvršena su u cilju dobijanja materijala čijom primenom kao katalizatora se postižu zadovoljavajuće performanse Fenton i foto-Fenton procesa. U tu svrhu su ispitivane optimalne temperature kalcinacije u fazi modifikacije bentonita, različite koncentracije bakra i gvožđa kao i različiti odnosi gvožđa i oksalata, kako bi se postigle što veće efikasnosti obezbojavanja uz utrošak što manje količine hemikalija. Prema literaturnim podacima (*Timofeeva et al., 2009a; Dias et al., 2014; Clarizia et al., 2017; Nogueira et al., 2017*), CuOFeB katalizator je korišćen u fotokatalitičkim procesima pri određenim koncentracijama bakra ($0,03 \text{ mol/dm}^3$, $0,07 \text{ mol/dm}^3$ i $0,14 \text{ mol/dm}^3$) i odnosima Fe/oksalata (1:1,52; 1:1,24; 1:0,83; 1:0,4). U ovom radu je istraživanje bilo usmereno ka iznalaženju što nižih primenjenih koncentracija i odnosa uz zadržavanje karakteristike efikasnog katalizatora.

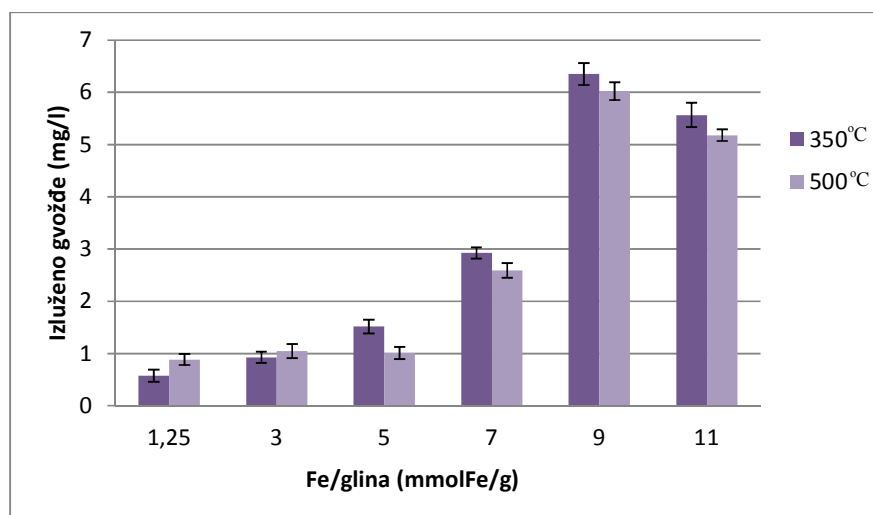
Impregnacija Na-bentonita gvoždem (Fe^{3+})

U cilju određivanja optimalnog odnosa Fe/glina i temperaturnih uslova pripreme katalizatora izvršena je serija eksperimenata obezbojavanja RR120 pri sledećim uslovima: 50 mg/l RR120; 5 mM H_2O_2 ; pH = 3; 0,5 g katalizatora. Pripremljeno je šest odnosa Fe/glina: 1,25; 3; 5; 7; 9 i 11 mmolFe/g, dok je žarenje uzoraka impregnisanog Na-bentonita izvršeno na 350°C i 500°C. Eksperimenti su rađeni u duplikatima i svi RSD su iznosili manje od 10%. Na slici 32 prikazane su postignute efikasnosti uklanjanja boje RR120 pri primeni datih uzoraka modifikovanog bentonita. Najveće postignute efikasnosti uklanjanja boje pri temperaturi od 500°C su postignute pri molarnim odnosima Fe/glina 5 mmolFe/g i 1,25 mmolFe/g, 91 % i 81%, dok su efikasnosti postignute pri ostalim odnosima iznosile između 60 i 80%. Relativno niske postignute efikasnosti su rezultat nestabilnosti katalizatora na datoj temperaturi kalcinacije (*Ceylan and Ergun, 2014*). Međutim, pri svim primenjenim odnosima Fe/glina na temperaturi kalcinacije od 350°C, uočena je zavisnost efikasnosti obezbojavanja i odnosa Fe/glina. Najveća efikasnost uklanjanja boje od 98% postignuta je pri najmanjem odnosu Fe/glina od 1,25 mmolFe/g. Sa povećanjem odnosa Fe/glina od 3-11 mmolFe/g efikasnosti obezbojavanja opada. Pojedini autori su ovu pojavu objasnili kao posledicu formiranja kompleksa gvožđa i nepoželjnih reakcija između gvožđa i ostalih vrsta formiranih radikala (*Carriazo et al., 2005b; De Laat and Lee, 2006*).



Slika 32. Efikasnost obezbojavanja primenom impregnisanog bentonita

Dalje je ispitivana stabilnost katalizatora na temperaturama pripreme katalizatora od 350 i 500°C. Eksperimenti su rađeni u duplikatima i svi RSD su iznosili manje od 5%. Na obe temperature kalcinacije jasno se vidi da se sa smanjenjem odnosa Fe³⁺/glina smanjuje i izluživanje gvožđa, usled manje koncentracije inkorporiranog gvožđa u glinu. Sa slike 33 jasno se može uočiti da postoji mala razlika u izluživanju gvožđa na ove dve temperature, koja može biti rezultat toga što se različite vrste gvožđa formiraju na ove dve temperature, što predstavlja glavni uzrok različitih performansi katalizatora (Iurascu et al., 2009). Stoga, najmanje izluživanje gvožđa pri odnosu Fe/glina od 1,25 mmolFe/g postiže se na temperaturi od 350°C, što je značajno uzimajući u obzir i ekonomski aspekt sinteze katalizatora.



Slika 33. Izluživanje Fe pri primeni impregnisanog bentonita

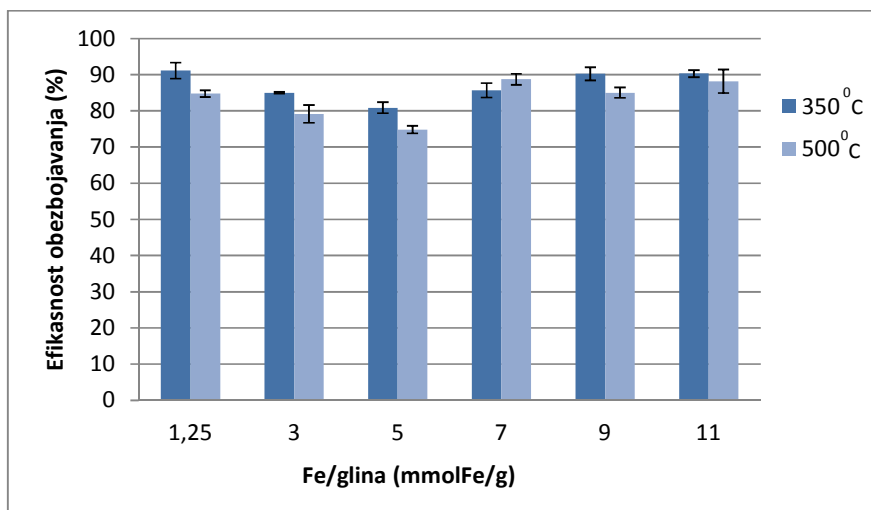
Fiksacija Fe uzrokuje relativno smanjenje procenta drugih elemenata u hemijskoj kompoziciji katalizatora. Fe fiksacija se postiže uklanjanjem većeg dela Na, uglavom u uzorcima koji su podvrgnuti termalnom tretmanu, što i odgovara izmenjivom karakteru Na. Fe-polikatjoni supstituišu većinu izmenjivih katjona, najviše pod termalnim tretmanom. Kiseli karakter rastvora Fe-polikatjona omogućava izluživanje. Kalcinacijom uzoraka dolazi do toga da se Fe-polikatjoni transformišu u Fe-oksidi koji su kao čestice znatno manji od polikatjona i čine da se veličina površine povećava. Ovo se dešava kada je temperatura kalcinacije niska, odnosno 350°C. Međutim, veličina površine se smanjuje kada se temperatura poveća, stvarajući tako štetan uticaj po slojeve gline. Ovo ukazuje na to da su Fe vrste vrlo disperzne, formirajući vrlo male kristalne strukture, veličina mnogo manjih od onih koje se mogu detektovati X-ray difrakcijom (Iurascu et al., 2009). Ovo je delom interesantno uzimajući u obzir relativno visok sadržaj Fe u materijalima i prisustvo vode u potpori (Na-bentonitu), za koje je poznato da ima negativan efekat na disperziju čestica, favorizujući njihovu aglomeraciju (Belver et al., 2004).

S obzirom da su performanse katalizatora najbolje pri temperaturi kalcinacije od 350°C u daljim istraživanjima u cilju ispitivanja i poboljšavanja karakteristika katalizatora uzorci su impregnisani na datoj temperaturi.

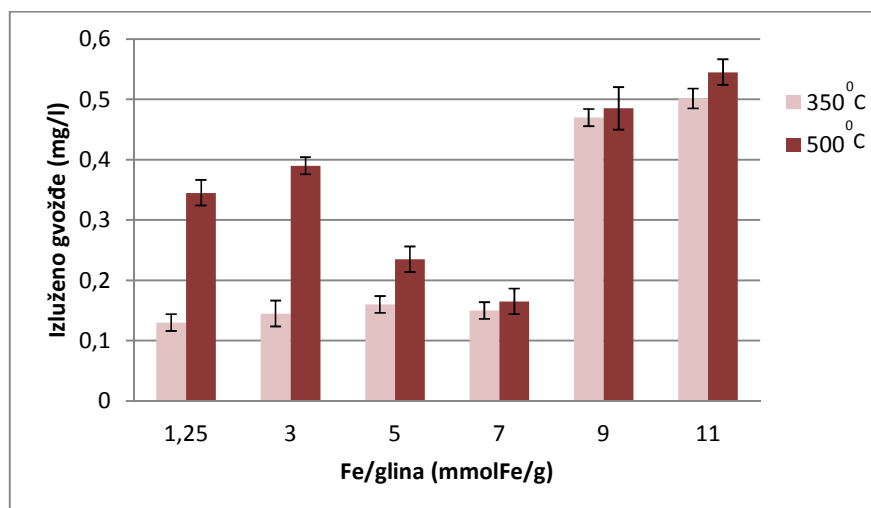
Pilarenje Na-bentonita sa Al³⁺ i impregnacija sa Fe

Prema modifikovanoj metodi (Belver et al., 2004; Ramirez et al., 2007), koja je opisana u eksperimentalnom delu rada, izvršeno je preliminarno ispitivanje pilarenja Na-bentonita sa Al³⁺ i sa Fe³⁺ pri čemu je pripremljeno 6 uzoraka modifikovane gline sa istim odnosom Fe/glina, kako bi se uporedila stabilnost i efikasnost katalizatora sa predhodno dobijenim rezultatima tokom impregnacije Na-bentonita gvožđem. Eksperimenti su rađeni u duplikatima i svi RSD su iznosili manje od 4%.

Na osnovu rezultata (slika 34) se vidi da su postignute efikasnosti relativno visoke na temperaturi od 350°C u odnosu na 500°C, najveće su pri molarnim odnosima 1,25 mmolFe/g, 9 mmolFe/g i 11 mmolFe/g, odnosno 91,1%; 90,2 % i 90,3 %. Takođe, generalno posmatrajući efikasnost procesa u kojem je korišćen Al^{3+} pilareni bentonit tokom procesa obezbojavanja je veća u odnosu na primenu samo impregnisanog bentonita. Naime, prema (Iurascu et al., 2009) ukoliko se uzorci glina prethodno pilareni sa Al impregnišu potom sa Fe, aktivna faza Fe se može pri tome kontrolisati. Kao rezultat toga, struktura je stabilnija i samim tim efikasnost obezbojavanja primenom Al^{3+} pilarenog bentonita veća.



Slika 34. Efikasnost obezbojavanja primenom Al^{3+} pilarenog bentonita



Slika 35. Sadržaj izluženog Fe nakon primene Al^{3+} pilarenog bentonita

Fizičko-hemijska svojstva bentonita se menjaju prema odnosu OH^-/Al^{3+} . Održavani odnos od 2,4 mmol utiče na teksturalna svojstva, jer povećanjem odnosa se takođe povećava i izluživanje gvožđa. S obzirom da se u ovom radu izvršilo pilarenje uzorka pri datom odnosu, ali uzorak nije ostavljen da „stari“ određeni vremenski period kako navodi (Timofeeva et al., 2009b), pretpostavlja se da je to glavni uzrok izluživanja gvožđa u toku primene Al^{3+} pilarenog bentonita u procesu obezbojavanja. Na osnovu postignutih efikasnosti, sadržaja izluženog gvožđa (slika 35), a uzimajući u obzir ekonomski aspekt primenjenog procesa, u daljem radu je korišćen molarni odnos metal/glina od 1,25 mmolFe/g. Eksperimenti su rađeni u duplikatima i svi RSD su iznosili manje od 10%.

Pilarenje Na-bentonita bakrom i inkorporiranje prekursora katalizatora (Fe/oksalata)

Kako bi se obezbedila dobra stabilnost i efikasnost kod ove vrste katalizatora potrebno je bilo utvrditi odgovarajuće koncentracije pilara (Cu) kao i odnos prekursora katalizatora.

Prednost korišćenja bakra omogućava odvijanje reakcija na višim pH vrednostima usled njegove osobine da je manje senzitivna na promene pH vrednosti u odnosu na gvožđe, omogućavajući time dobru katalitičku aktivnost pri većem opsegu pH vrednosti. Takođe, neki autori navode povećanje katalitičke aktivnosti prisustvom bakra u pilarenim glinama (*Timofeeva et al., 2009a*). Pored toga, smatra se da katalizatori koji sadrže bakar ubrazavaju katalitičku reakciju usled generisanja većeg broja hidroksilnih radikala (*Ramirez et al., 2010*). Stoga su izvršena ispitivanja u cilju iznalaženja optimalne koncentracije bakra kao i odnosa Fe/oksalata, pri kojima se postižu visoke efikasnosti obezbojavanja uz minimalno izluživanje metala (Cu i Fe). Svi uzorci su bili izloženi prirodnom izvoru svetla, pri uslovima vedrog neba.

Iz tabele 7, može se videti da se pri svim primenjenim koncentracijama bakra postižu visoke efikasnosti obezbojavanja (oko 100%), s tim da se pri najmanjoj koncentraciji od 0,03 mol/dm³ javlja i najmanje izluživanje metala bakra i gvožđa. Takođe, sa povećanjem koncentracije bakra povećava se i izluživanje gvožđa. Ovaj fenomen se može objasniti promenom stanja bakra i gvožđa menjanjem odnosa Fe/Cu u rastvoru tokom pilarenja. Naime, dolazi do promena stanja aktivnih mesta na površini katalizatora usled čega može doći do izluživanja metala izazvano različitim reagensima ili produktima tokom pilarenja. Unošenje bakra u slojeve gline može dovesti do formiranja oligomera gvožđa i/ili agregata klastera oksida gvožđa. Formiranje većih količina agregata gvožđa i klastera oksida bakra favorizuju povećanje izluživanja gvožđa iz katalizatora (*Timofeeva et al., 2009a*).

Tabela 7. Ispitivanje uticaja primene različitih koncentracija bakra u katalizatoru na njegovu stabilnost i efikasnost procesa obezbojavanja, pri odnosu Fe/oksalat 1:0,4

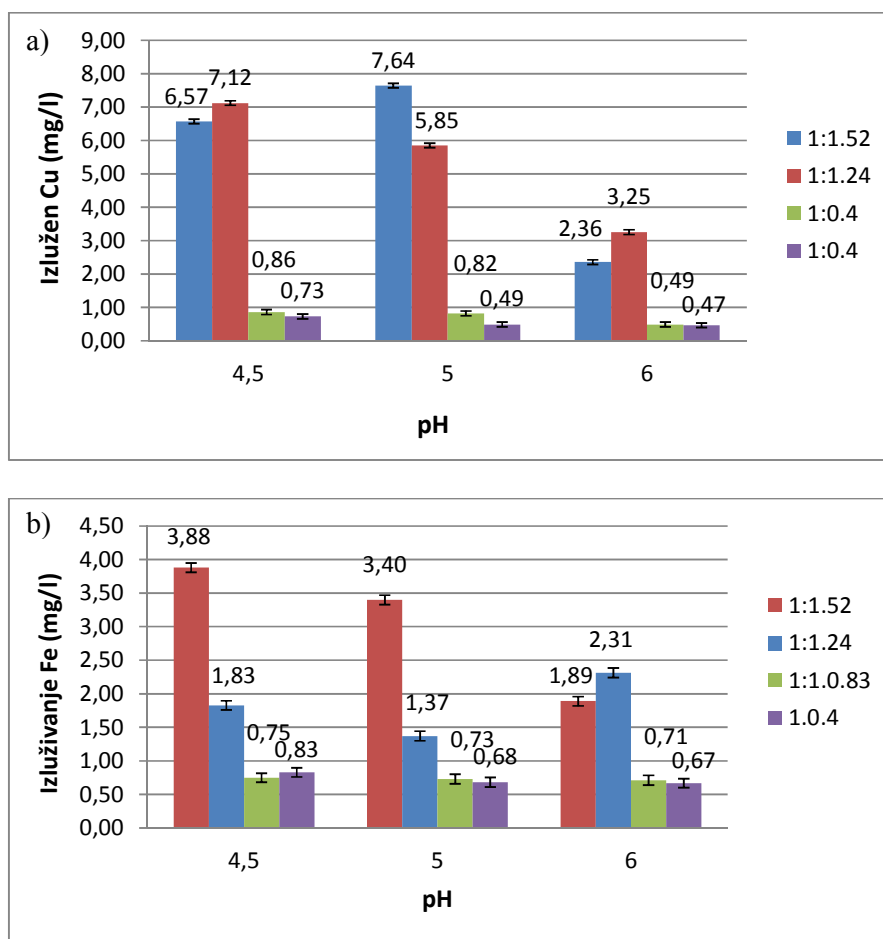
Uzorak Cu (mol/dm ³)	Izluženi Cu (mg/l)	Izluženo Fe (mg/l)	Efikasnost (%)	Vreme reakcije (h)
0,03	0,19	1,03	99,7	24
0,07	0,55	3,36	99,8	
0,14	1,41	5,68	99,7	

Najstabilniji odnos Fe/oksalata odgovara stehiometrijskom molarnom odnosu 1:3, pri kom su tri bidentatna oksalatna jona vezana za centar gvožđa. Ispod ovog odnosa nedovoljno oksalata može dovesti do smanjenja prinosa regeneracije fero jona, jer nedostaje oksalat koji bi se kompleksirao sa Fe³⁺ jonima, sa druge strane višak oksalata može dovesti do povećanja organskog ugljenika, smanjiti penetraciju sunčevog zračenja, ili se može naći u konkurenciji za hidroksilne radikale, redukujući na taj način stopu mineralizacije organskog jedinjenja (*Monteagudo et al., 2010a; Nogueira et al., 2017*). Stoga su u cilju postizanja dobrih performansi procesa upotrebom što nižeg ali dovoljnog odnosa Fe/oksalata izvršene modifikacije gline uz nekoliko različitih odnosa prekursora, od 1:0,4 - 1:1,52. Iz tabele 8 se može primetiti da se sa smanjenjem odnosa Fe/oksalata smanjuje efikasnost obezbojavanja pri čemu se produžava vreme trajanja reakcije procesa.

Tabela 8. Utvrđivanje uticaja odnosa Fe/oksalat u katalizatoru na njegovu stabilnost i efikasnost procesa obezbojavanja pri različitim pH vrednostima i pri $[Cu] = 0,03 \text{ mol/dm}^3$

Fe/oksalat	pH	Vreme (dani)	Efikasnost (%)
1: 1,52	4,5	4	98,3
	5	5	98,5
	6	11	98,3
1:1,24	4,5	3	99,4
	5	7	99,4
	6	10	99
1: 0,83	4,5	5	98
	5	6	98,08
	6	13	97,8
1: 0,4	4,5	6	94,8
	5	7	91,8
	6	15	88,3

Takođe, sa slike 36a,b se može zaključiti da se sa smanjenjem odnosa Fe/oksalata a povećanjem pH vrednosti redukuje i izluživanje metala. Tako, pri molarnim odnosima od 1:0,83 i 1:0,4 na pH vrednosti 6 se postiže namanje izluživanje bakra od 0,54 mg/l i 0,52 mg/l i gvožđa od 0,76 mg/l i 0,71 mg/l, redom.



Slika 36. Koncentracije izluživanja metala u zavisnosti od pH vrednosti za različite odnose Fe/oksalat: a) Cu and b) Fe

Međutim, pri molarnom odnosu Fe/oksalat 1:0,4 na pH 6 nije se postizala dovoljna efikasnost obezbojavanja (88,3%) kao prilikom primene odnosa 1:0,83 (97,8%). Stoga, iako se kako je napred navedeno, molarni odnos Fe i oksalata 1:3 smatra odgovarajućim, rezultati ovih ispitivanja su pokazali da je optimalan odnos sa aspekta najmanjeg izluživanja metala, postizanja visoke efikasnosti obezbojavanja, pri visokoj pH vrednosti, Fe/oksalat = 1:0,83. Eksperimenti su rađeni u duplikatima i svi RSD su iznosili manje od 5%.

Kako bi se sintetisao što stabilniji i efikasniji katalizator na osnovu primenjenih eksperimenata utvrđeno je da se pilarenjem Na-bentonita aluminijumom i impregnacijom gvožđa na temperaturi kalcinacije 350°C pri molarnom odnosu metal/glina od 1,25 mmolFe/g postiže najveća efikasnost obezbojavanja uz najmanje izluživanje metala, uzimajući u obzir i ekonomski aspekt primenjenog procesa. Takođe, procesom pilarenja Na-bentonita bakrom i inkorporiranjem prekursora katalizatora (Fe/oksalat), rezultati ispitivanja pokazuju da se pri najmanjoj koncentraciji bakra od 0,03 mol/dm³ i odnosu Fe/oksalat = 1:0,83 javlja najmanje izluživanje metala bakra i gvožđa i postižu visoke efikasnosti obezbojavanja pri visokoj pH vrednosti.

Tokom eksperimenta, na osnovu dobijenih rezultata, vršena je karakterizacija katalizatora. Takođe, izvršeni su eksperimenti optimizacije Fenton i foto-Fenton procesa u cilju poređenja katalitičkih aktivnosti oba katalizatora CuOFeB i AlFeB i postignutih efikasnosti obezbojavanja RR120 tokom procesa.

4.2. Karakterizacija katalizatora

4.2.1. Adsorptivno-desorptivna analiza uz upotrebu azota (BET)

Podaci koji su prikazani u tabeli 9 pokazuju strukturne karakteristike RB, CuOFeB i AlFeB. U poređenju sa sirovim bentonitom, smanjenje prosečnog radijusa pora pilarenih bentonita (AlFeB i CuOFeB) može se pripisati povećanju strukture pora. Pored toga, uspešna interkalacija Cu i Al kao pilara omogućava povećanje interlaminarnog prostora između slojeva, što dovodi do povećanja površine CuOFeB i AlFeB, na osnovu čega se može zaključiti da proces pilarenja značajno poboljšava poroznost u slojevitim gline. Naime, pilarenje gline dovodi do povećanja mezoporoznosti i smanjenja mikroporoznosti u odnosu na sirovi bentonit. Specifična površina AlFeB bila je veća od CuOFeB, što ukazuje na to da uvođenje aluminijuma ima veći potencijal da povećava poroznost i površinu materijala u odnosu na Cu (Barrault *et al.*, 2000; Carriazo *et al.*, 2005a; Carriazo *et al.*, 2005b; Catrinescu *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2015). Takođe, AlFeB ima više mikropora u odnosu na CuOFeB, što se može objasniti velikim dimenzijama Keggin-Al₁₃ jona (Zhu *et al.*, 2018) kao i pojavom blokade mikropora pri primeni bakra kao pilara usled formiranja faza prelaznih metala, što dovodi do smanjenja zapremine mikropora (Li *et al.*, 2017).

Povećanje BET površine usled povećanja mikroporoznosti favorizuje višestruke kontakte sintetičke boje sa aktivnim centrima katalizatora. Takođe, povećanje specifične površine i zapremine pora poboljšava katalitičke karakteristike kompozitnog katalizatora, što je posebno istaknuto kod AlFeB.

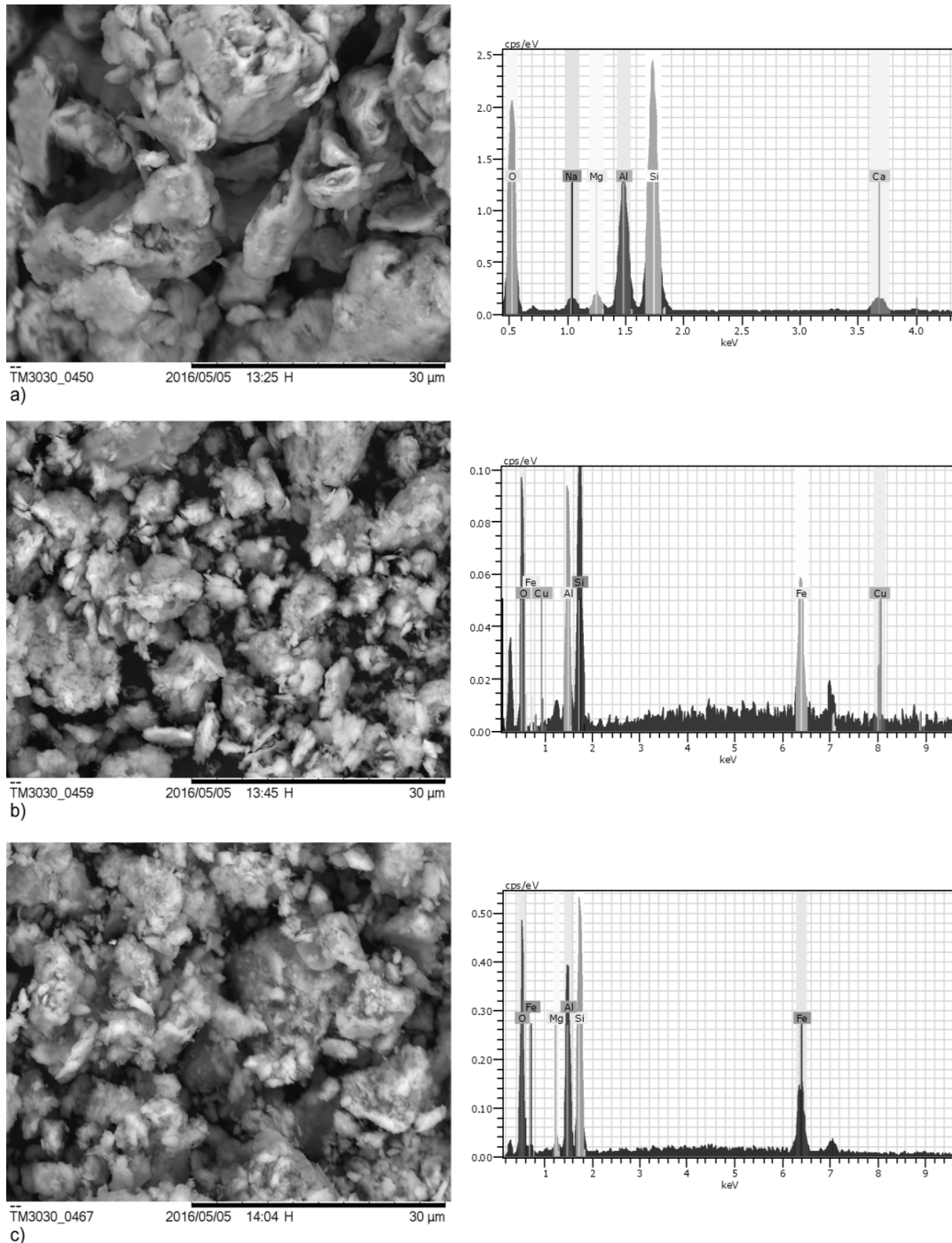
Sveukupno gledano, struktura pora modifikovanog bentonita ne zavisi samo od procesa pilarenja nego i od prirode metala koji se inkorporira u glinu (Soon and Hameed, 2011).

Tabela 9. Strukturne karakteristike RB, CuOFeB i AlFeB

Uzorak	Površina (m ² /g)	Prosečan prečnik pora (nm)	Zapremina pora (cm ³ /g)	Mikropore t-test (cm ³ g ⁻¹)
RB	93,92	2,28	0,11	0,03
CuOFeB	107,89	2,06	0,12	0,03
AlFeB	155,83	1,76	0,14	0,05

4.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Slika 37 pokazuje morfologiju RB, CuOFeB i AlFeB dobijenu pomoću SEM. Sa slike se vidi da se RB sastoji iz velikih čestica i fine, glatke površine (slika 37a).



Slika 37. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i EDS mapiranjem elemenata a) RB; b) CuOFeB; c) AlFeB

Takođe se uočava da se čestice RB aglomerišu usled prisustva vlage u vazduhu, što ukazuje na higroskopnu prirodu bentonita. Modifikacija bentonita značajno utiče na morfologiju gline.

Modifikovani bentoniti se sastoje od nasumično orjentisanih pahuljastih čestica, od kojih je većina uniformno raspoređena preko površine gline, implicirajući dobru distribuciju čestica. Naime, dolazi do pojave malih ljuspica raspoređenih između velikih agregata (slika 37b,c), čineći površinu materijala grubom i poroznom, slične vrstama materijala koje su sintetisali *Ayodele and Hameed, 2013b; Basoglu and Balci, 2010*. Ovakva morfologija dovodi do vrlo heterogene unutrašnje strukture, rezultujući relativno velikom BET površinom (*Li et al., 2017*). Veliki broj sitnih čestica, koji se može uočiti, raspoređenih po površini gline posledica je gvožđa koje je dodato u sistem. Sa slike 37b,c se može zaključiti da je katalizator AlFeB porozniji u odnosu na CuOFeB, takođe povećanje dimenzija čestica je jasno vidljivo usled njegove tendencije da gradi krupnije agregate. Prisustvo Cu, Al i Fe čestica metala zajedno sa Na, Ca, Mg, Si i O kao glavnih elemenata iz strukture gline se može jasno uočiti EDS mapiranjem elemenata. Visok sadržaj Al, Fe i Cu u AlFeB i CuOFeB katalizatorima ukazuje na dobru inkorporaciju metalnih čestica u strukturu pilarene gline.

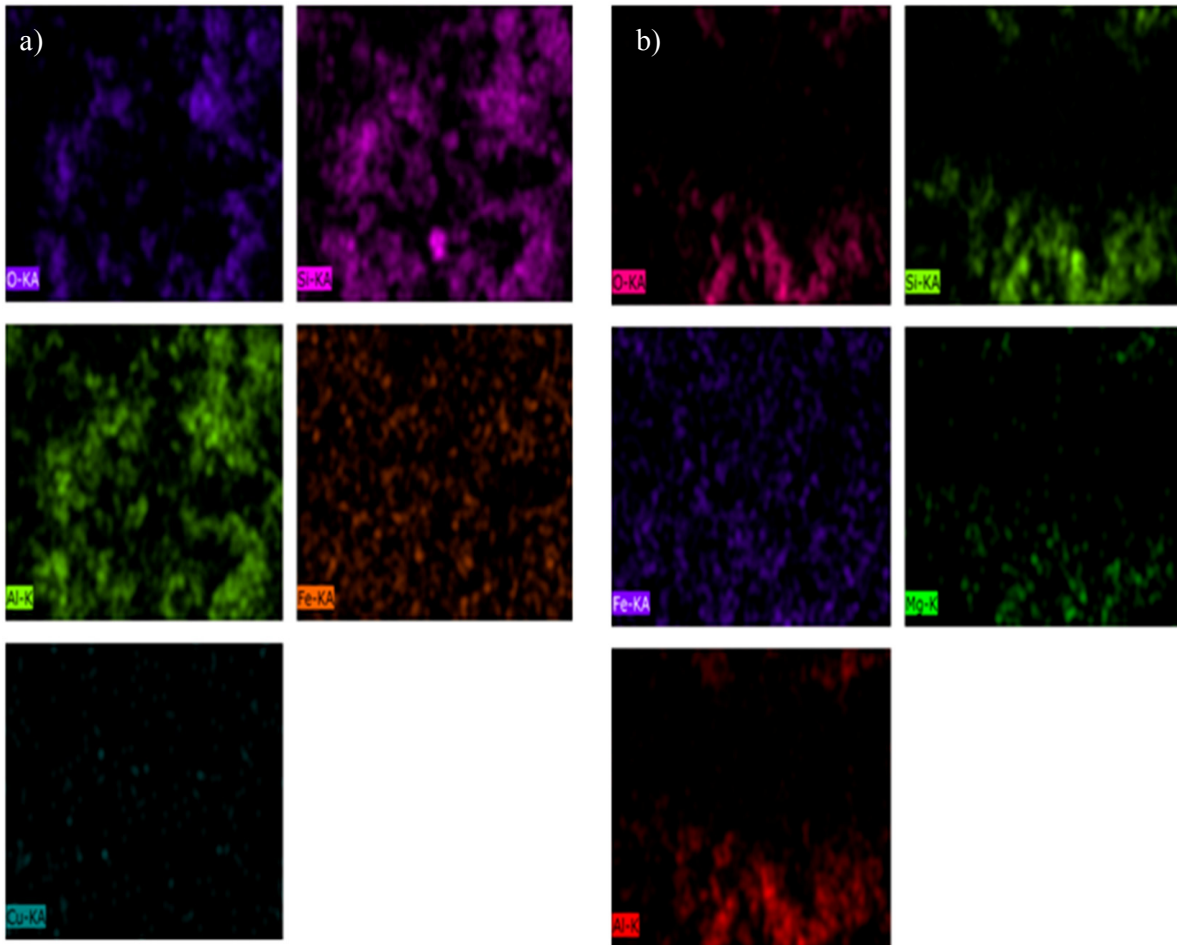
4.2.3. Energetska disperzija x zraka (EDX)

EDX je korišćen za određivanje elementarnog sadržaja RB i bentonita nakon procesa pilarenja. Rezultati EDX analize ukazuju na uspešno pilarenje Cu i Al, što se može jasno uočiti iz tabele 10 koja ukazuje na značajno povećanje aluminijuma 19,7% u AlFeB i bakra 0,84% u CuOFeB u odnosu na RB. Takođe, postignuta je i dobra inkorporacija gvožđa od 10,9% u CuOFeB i 17,8% u AlFeB, u odnosu na sirovi bentonit u kojem nije detektovano gvožđe, što je potvrđeno i SEM mapiranjem. Redukovani kiseonik u CuOFeB i AlFeB posledica je kalcinacije kojom je uklonjena fizisorbovana voda (*Ayodele et al., 2012a*), što potvrđuje prethodni zaključak o higroskopskim svojstvima bentonita. Silicijum ostaje u čvrstom obliku usled njegove slabe rastvorljivosti (*Muhammad et al., 2016*). Smanjivanje sadržaja aluminijuma u CuOFeB može se pripisati hidrolizi izlučenih aluminijumovih jona iz oktaedarskog sloja u kiselim uslovima (*Ayodele et al., 2012b; Panda et al., 2010*). Pored toga, može se uočiti veći sadržaj Fe u AlFeB, u odnosu na CuOFeB, što ukazuje na bolju inkorporaciju Fe u AlFeB katalizatoru. Kalcijum, natrijum i magnezijum iz bentonitnog međusloja zamenjeni su gvoždem, usled pojave izmene jona (*De Leóna et al., 2017*). Takođe, smanjenje količine izmenjivačkih Na i Ca katjona potvrđuje inkorporiranje Keggin jona između slojeva gline.

Tabela 10. EDX analiza RB, CuOFeB i AlFeB

Element [w%]	RB	CuOFeB	AlFeB
Kiseonik	54,17	41,45	32,84
Silicijum	26,81	32,25	28,38
Aluminijum	12,77	11,55	19,73
Natrijum	2,66	-	-
Magnezijum	1,93	-	1,27
Kalcijum	1,67	-	-
Gvožđe	-	10,90	17,78
Bakar	-	0,84	-

Slika 38 prikazuje Fe, Cu, Al i O K signal, gde je uočena dobra distribucija elemenata na površini CuOFeB i AlFeB katalizatora, kako se metali raspoređuju na površini slojeva gline. Elementarno mapiranje bakra ukazuje na njegovu homogenu distribuciju (slika 38a). Takođe, može se primetiti da je sadržaj bakra nizak u CuOFeB sintetisanom katalizatoru, usled korišćenja male koncentracije bakra u suspenziji pri sintezi katalizatora. Slika 38 prikazuje uniformnu distribuciju gvožđa u oba katalizatora, takođe ukazuje i na prisustvo silicijuma i aluminijuma u obliku oksida u strukturi katalizatora.



Slika 38. SEM slika i odgovarajuća distribucija Fe, O, Si, Al, i Cu dobijena EDS mapiranjem elemenata: a) CuOFeB katalizator; b) AlFeB katalizator

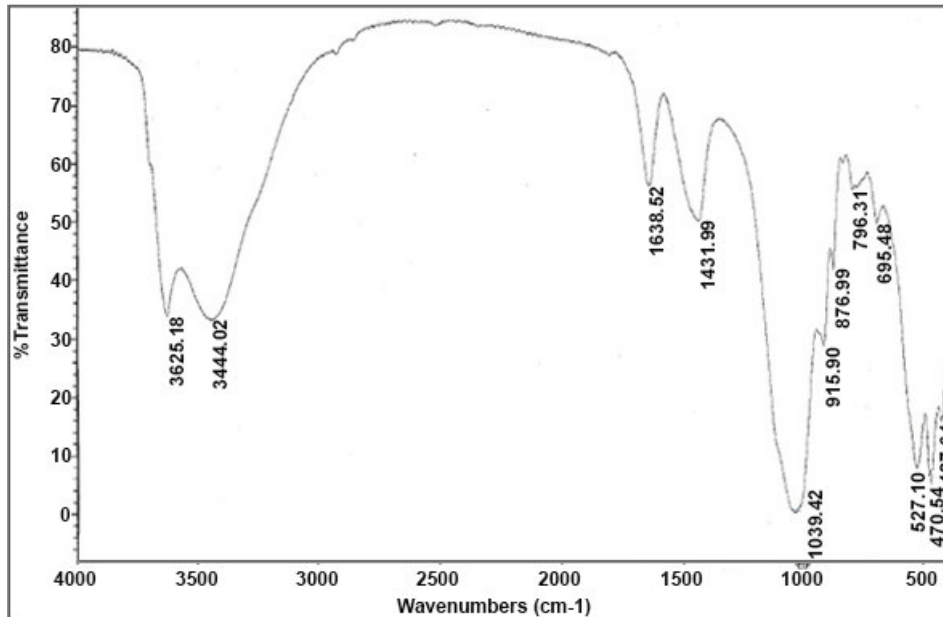
4.2.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Pomoću FTIR analize određeno je prisustvo aktivnih funkcionalnih grupa na površini AlFeB i CuOFeB katalizatora i sirovog uzorka bentonita (RB). Identifikovane su sve veze koje se ostvaruju u uzorcima, pri čemu se javilo simetrično istežanje hidroksilnih grupa, što ukazuje na prisustvo vode, fizički sorbovane i površinski adsorbovane (Ramirez et al., 2007).

Na osnovu spektra RB (slika 39) vide se karakteristični odzivi Na-bentonita. Odzivi na oko 3600 i 3400 cm^{-1} (slike 39,40,41) su identifikovani u regionu O-H rastezanja odgovornih za Al-OH (oktaedarne strukturne hidroksilne grupe), sa apsorpcijom na 3600 cm^{-1} u unutrašnjim hidroksilnim grupama koje se nalaze između tetraedarnog i oktaedarnog sloja gline. Ovi pikovi postaju izraženiji kod katalizatora AlFeB i CuOFeB u odnosu na spektar RB usled primenjenih procesa modifikacije bentonita (Balci i Gokcay, 2009, Ayodele and Hameed, 2013a,b).

Pikovi na oko 1600 cm^{-1} u sva tri uzorka i 1400 cm^{-1} kod RB, se javljaju usled povećanja broja slabije vezanih molekula vode koji su prisutni u prvoj koordinacionoj sferi međuslojnog prostora i deformacionih vibracija fizički sorbovane vode na površini slobodnog silicijuma, redom. Pik na oko 1600 cm^{-1} se u uzorcima CuOFeB i AlFeB smanjuje u odnosu na spektar RB uzorka, dok se pik na 1400 cm^{-1} potpuno gubi u uzorcima CuOFeB i AlFeB nakon procesa kalcinacije usled slabo vezane vode. Pojava pikova u uzorku CuOFeB na oko 900 cm^{-1} potvrđuje prisustvo dioktaedarnog smektita sa AlAl-OH, AlFe-OH i AlMg-OH deformacionim vibracijama. Slično, kod kombinovanih efekata rastezanja i redukcije pikovi na oko 710 cm^{-1} su takođe dobri pokazatelji da se formirala Si-O-Fe struktura (Ayodele and Hameed, 2013a,b).

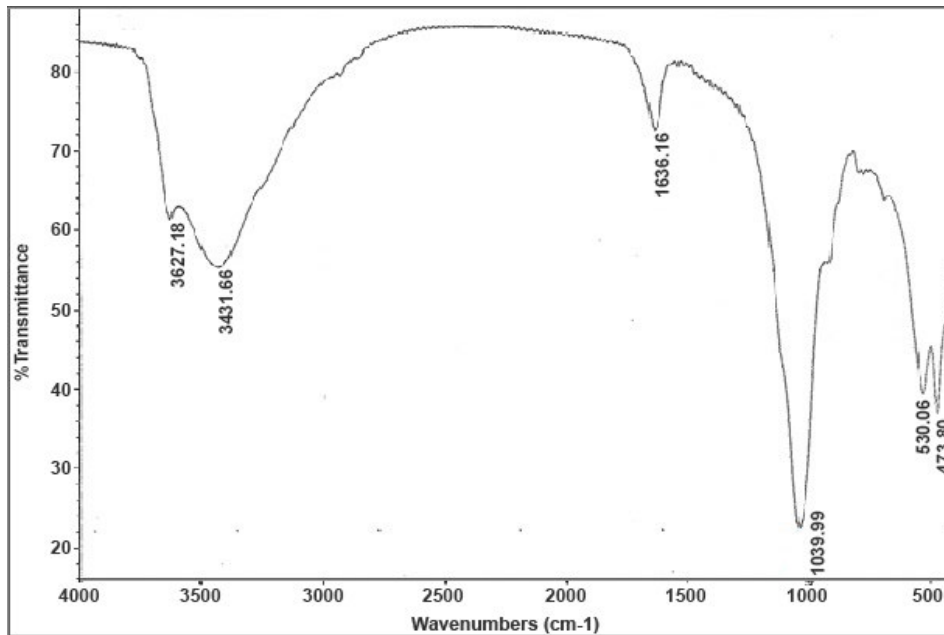
Najsnažniji odziv apsorpcije na spektru RB je na oko 1039,42 cm^{-1} i oko 470,54 cm^{-1} . Odziv na 1039,42 cm^{-1} može poticati od Si-O i Si-O-Si vibracija, dok se na 470,54 cm^{-1} verovatno javlja usled Si-O-Al kuplovanog sa OH vibracijama ili Si-O vibracijama odziva (Vlasova et al., 2003).



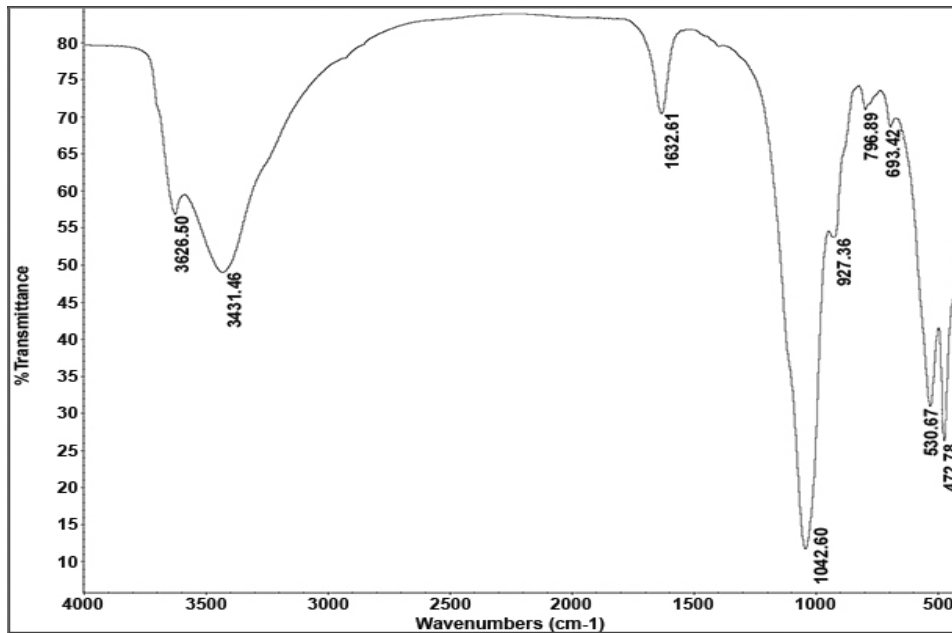
Slika 39. Spektar RB

Ostali odzivi na AlFeB spektru ne pokazuju neke značajne varijacije, postoje samo male razlike u intenzitetu. Ovakve male varijacije su rezultat malog uticaja procesa impregnacije na strukturalne veze gline, gde samo površinske hidroksilne grupe mogu imati uticaja, povećavajući

međufazne koordinacije veza sa Fe^{3+} katjonima prekursora. Takođe, pik koji bi poticao od Fe oksida ili oksid-hidroksida, nije primećen na datim spektrima (Ramirez et al., 2007).



Slika 40. Spektar AlFeB



Slika 41. Spektar CuOFeB

4.3. Uticaj procesnih parametara na obezbojavanje sintetičkog rastvora boje RR120 i utvrđivanje stabilnosti katalizatora

Tokom eksperimenta Fenton proces se odvijao u dinamičkim uslovima pri konstantnom mešanju tokom reakcije, dok se foto-Fenton procesa odvijao u statičkim uslovima solarnog paraboličnog reaktora. U cilju poređenja postignutih efikasnosti obezbojavanja RR120 i katalitičkih aktivnosti AlFeB i CuOFeB katalizatora izvršeni su eksperimenti optimizacije ostalih procesnih uslova Fenton i foto-Fenton procesa.

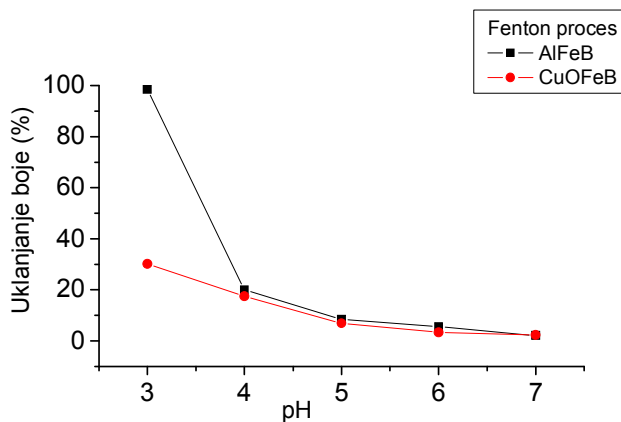
4.3.1. Efekat optimizacije pH vrednosti

pH vrednost otpadne vode utiče na mehanizam oksidacije boje i predstavlja bitan parametar Fenton procesa. Kako promena pH rastvora uključuje varijacije u koncentraciji jona gvožđa tako je i brzina produkcije $\bullet\text{OH}$ radikala odgovornih za oksidaciju boje ograničena (Chen and Pignatello, 1997). Promene pH vrednosti mogu uticati na adsorpciju supstrata na katalizator time utičući na odvijanje reakcija na površini katalizatora kod heterogenog Fenton procesa (Zhao and Hu, 2008).

Usled visoke alkalnosti otpadnih voda tekstilne industrije dolazi do ograničenja primene Fenton i foto-Fenton reakcije, jer su potrebne velike količine kiseline kako bi se postigla optimalna pH vrednost (2,8) neophodna za odvijanje reakcije. Sa druge strane u skladu sa propisanim graničnim vrednostima emisije, utvrđenih regulativama, potrebne su velike količine baze kako bi se korigovala pH otpadne vode do neutralne nakon Fenton procesa (Verma et al., 2012). Gotovo sve Fenton i foto-Fenton reakcije se odvijaju u kiselim uslovima sredine ($2,5 < \text{pH} < 3,5$) kako bi se izbegla precipitacija gvožđa (Pignatello et al., 2006; Malato et al., 2009), jer je dominantna vrsta u rastvoru $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, koja predstavlja i najaktivniji vodeni kompleks jona gvožđa u prisustvu svetlosti (Feng and Nansheng, 2000). Jedna od glavnih prednosti korišćenja feri-organskih liganada, kao što je ferioksalat, je visoka rastvorljivost kompleksa ferioksalata, koji je rastvorljiviji od vodenog kompleksa jona gvožđa, što omogućava rad na blisko neutralnim pH vrednostima.

4.3.1.1. Efikasnost obezbojavanja

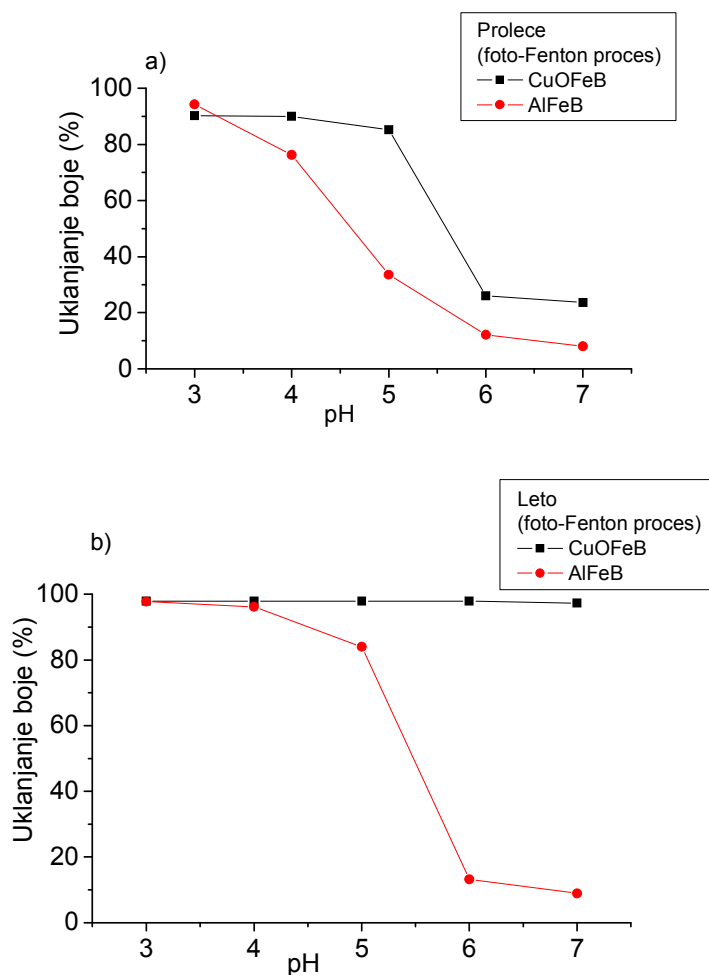
Uticaj pH vrednosti na obezbojavanje sintetičkog rastvora boje RR120 ispitivan je u opsegu 4 - 7. Prilikom praćenja uticaja Fenton procesa (slika 42) na reakciju obezbojavanja, katalizator AlFeB je pokazao dobre performanse na pH vrednosti 3 sa maksimalnom postignutom efikasnošću obezbojavanja oko 98%.



Slika 42. Uticaj pH vrednosti na efikasnost Fenton procesa: [katalizator, CuOFeB, AlFeB] = 0,2 g, [RR120] = 100 mg/l, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 5mM

Imajući u vidu uslove reakcije, AlFeB predstavlja tipičan Fenton katalizator. Pri višim pH vrednostima efikasnost reakcije je bila veoma niska, što je posebno izraženo kod primene CuOFeB katalizatora, u celom opsegu pH vrednosti reakcije. Naime, na pH vrednostima ispod 3, dolazi do formiranja kompleksa gvožđa koji mnogo sporije reaguju sa vodonik-peroksidom. Takođe, dolazi do stvaranja visoke koncentracije H^+ jona koji reaguju sa H_2O_2 formirajući oksonijum jon i time onemogućavajući reakciju H_2O_2 sa jonima gvožđa (Huanga *et al.*, 2012). Ovo dalje rezultira smanjenjem efikasnosti obezbojavanja usled pojave neželjene reakcije $\bullet OH$ radikala sa H^+ jonima, u kojoj $\bullet OH$ radikali bivaju zarobljeni. Pri pH vrednostima iznad 3 dolazi do smanjenja količine $\bullet OH$ radikala usled taloženja gvožđa u obliku gvožđe-hidroksida. Katalizator CuOFeB nije pokazao dobre katalitičke osobine u odsustvu svetlosti tokom Fenton procesa, što je i bilo očekivano usled njegove fotokatalitičke prirode. Stoga je efikasnost obezbojavanja primenom CuOFeB u celom opsegu pH vrednosti iznosila ispod 30%.

Koristeći AlFeB katalizator primenom foto-Fenton procesa, tokom prolećnog perioda godine, maksimalna efikasnost obezbojavanja od 94,3% postignuta je na pH 3. Povećanjem pH vrednosti, uklanjanje boje se smanjuje, što je tipično za Fenton proces u datom opsegu ispitivanih pH vrednosti. Sličan trend primećen je i pri primeni CuOFeB tokom istog perioda godine, ali sa znatno manjim uticajem promene pH na proces. U opsegu od pH 3 - 5, procenat uklanjanja RR120 bio je 90,2; 90,0 i 85,3%, redom (slika 43a).



Slika 43. Uticaj pH vrednosti na efikasnost foto-Fenton procesa: $[CuOFeB, AlFeB] = 0,2 \text{ g/l}$, $[RR120] = 100 \text{ mg/l}$, $[H_2O_2] = 5 \text{ mM}$

Niz eksperimenata koji su izvođeni tokom letnjeg perioda godine ukazivao je na potencijalni uticaj sunčevog zračenja na proces obezbojavanja pri primeni oba katalizatora. Kao što se vidi iz slike 43b, AlFeB ima dobru katalitičku sposobnost na pH vrednostima višim od 3. Međutim, njegova aktivnost se ne smatra značajnom iznad pH 5, što potvrđuju prethodno objavljeni rezultati (*Catrinescu et al., 2012*). U neutralnim uslovima •OH radikali se mogu vezati na površinu nerastvornih metalnih vrsta, što rezultira selektivnom oksidacijom, koja zavisi od afiniteta prema površini heterogenih vrsta metala (povećanjem pH vrednosti dolazi do elektrostatičkog odbijanja između gline i boje) (*Lee et al., 2013; Aguiar et al., 2017*), što dovodi do smanjenja efikasnosti procesa prilikom upotrebe AlFeB katalizatora. Efekat sunčeve svetlosti posebno je izražen u procesu prilikom korišćenja katalizatora sa ferioksalatom. Veći intenzitet sunčevog zračenja tokom letnjeg perioda pozitivno deluje na ovaj kompleks, što ga čini katalitički aktivnijim (*Safarzadeh-Amiri et al., 1997; Bautitz and Noguera, 2010; Katsumata et al., 2010; Monteagudo et al., 2010b; Monteagudo et al., 2011*) jer ima fotosenzitivno svojstvo do talasne dužine svetlosti 550 nm. Naime, prisustvo organskih liganda sadržanih u ferioksalatnim kompleksima omogućava redukciju Fe^{3+} i proizvodnju •OH radikala (*Yip et al., 2005; El Shafei et al., 2010; Ramirez et al., 2010; Ayodele and Hameed, 2013a,b*), kao i prisustvo bakra, koji ima potencijal generisanja •OH radikala u širokom opsegu pH vrednosti. U čitavom opsegu testiranih pH vrednosti, postignuta je visoka efikasnost obezbojavanja (preko 97%), što daje prednost ovom katalizatoru kako bi se prevazišli nedostaci Fenton procesa.

Sa druge strane, fotoliza vodonik-peroksida se značajno unapređuje porastom alkalnosti sredine i intenziteta zračenja. Kako povećanje pH vrednosti uzrokuje značajano unapređenje fotolize vodonik-peroksida tako dolazi do generisanja veće količine hidroksilnih radikala. Takođe, produžena fotoliza ne dovodi do kompletno dekompozicije vodonik-peroksida već dolazi do suprotne reakcije kao što je regeneracija i akumulacija vodonik-peroksida (*Cataldo, 2014*), time pozitivno utičući na proces obezbojavanja. Ovo objašnjava razliku u uklanjanju boje tokom prolećnog i letnjeg perioda na različitim pH vrednostima.

Sa slika 42 i 43a,b je uočljivo da se visoke efikasnosti obezbojavanja (preko 95%) postižu pri pH vrednosti 3 tokom oba procesa obezbojavanja. Takođe, u opsegu pH vrednosti 3-4 uočava se jasna razlika u efikasnosti obezbojavanja izvođenjem reakcije primenom Fenton i foto-Fenton procesa tokom prolećnog i letnjeg perioda godine, što je rezultat veće brzine oksidacionih reakcija foto-Fenton procesa u poređenju sa Fenton procesom, usled generisanja većeg broja •OH radikala. Značajno je i naglasiti da katalizator CuOFeB tokom letnjeg perioda godine postiže visoke efikasnosti obezbojavanja u celom opsegu pH vrednosti. Brzine reakcije procesa koji su se odvijali u solarnom koncentrišićem reaktoru prilikom optimizacije pH vrednosti pokazuju izrazitu zavisnost od intenziteta solarnog zračenja. Prednost odvijanja ovakvih procesa u solarnom reaktoru ogleda se u njenoj visokoj efikasnosti koncentrovanja solarnog zračenja, a samim tim i unapređenja performansi procesa.

4.3.1.2. Stabilnost katalizatora izražena preko sadržaja izluženog gvožđa

U tabeli 11 prikazana je zavisnost izluženog gvožđa od pH vrednosti u toku reakcionog vremena primenjenih procesa. Izluživanje gvožđa primenom oba katalizatora je veće tokom Fenton procesa koji se izvodio uz konstantno mešanje što je obezbedilo bolji kontakt katalizatora i rastvora, u odnosu na foto-Fenton proces usled stacionarnih uslova u reaktoru. Veće izluživanje gvožđa u sastavu CuOFeB katalizatora tokom letnjeg perioda godine u odnosu na prolećni tokom foto-Fenton procesa se može pripisati njegovoj većoj reaktivnosti pri većem intenzitetu zračenja.

Takođe, izluživanje gvožđa opada sa povećanjem pH vrednosti. Pri pH 3 dolazi do najvećeg izluživanja gvožđa za oba procesa nakon 390 min kontaktnog vremena reakcije. Ovo se može objasniti činjenicom da je kod nižih pH vrednosti koncentracija H^+ jona visoka, što dovodi do povećanja kiselosti rastvora povećavajući na taj način izluživanje gvožđa (*Pradhan et al., 2013*). Pri

pH 7 sve vrednosti izluženog gvožđa su iznosile manje od 0,2 mg/l, osim primenom AlFeB katalizatora tokom Fenton procesa gde je vrednost izluženog gvožđa duplo veća i iznosi 0,52 mg/l.

Tabela 11. Prikaz koncentracije izluženog gvožđa u zavisnosti od promene pH vrednosti rastvora primenom Fenton i foto-Fenton procesa

pH	Fenton proces		Foto-Fenton proces (proleće)		Foto-Fenton proces (leto)	
	Fe (mg/l)					
	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB
3	2,13	0,59	1,65	0,20	2,46	0,60
4	1,72	0,53	0,98	0,20	0,11	0,55
5	1,59	0,11	0,48	0,20	0,08	0,49
6	1,02	0,10	0,32	0,19	0,04	0,25
7	0,52	MDL*	0,20	0,19	0,01	0,12

*MDL-ispod granice detekcije

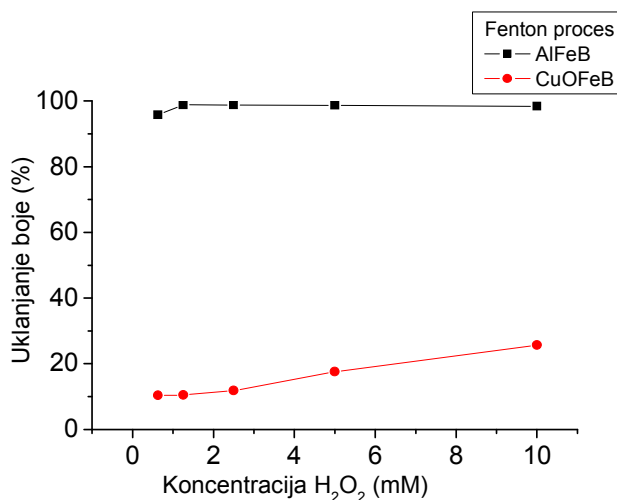
4.3.2. Efekat optimizacije inicijalne koncentracije H₂O₂

Fenton proces se zasniva na produkciji •OH radikala u reakciji jona gvožđa i vodonik-peroksida koji je glavni oksidujućii agens, stoga je njegovo prisustvo u optimalnoj koncentraciji neophodno.

Kako bi se odredila inicijalna koncentracija H₂O₂ pri kojoj je postignuta maksimalna efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora RR120, primenjene su različite koncentracije H₂O₂ (0,62; 1,25; 2,5; 5 i 10 mM).

4.3.2.1. Efikasnost obezbojavanja

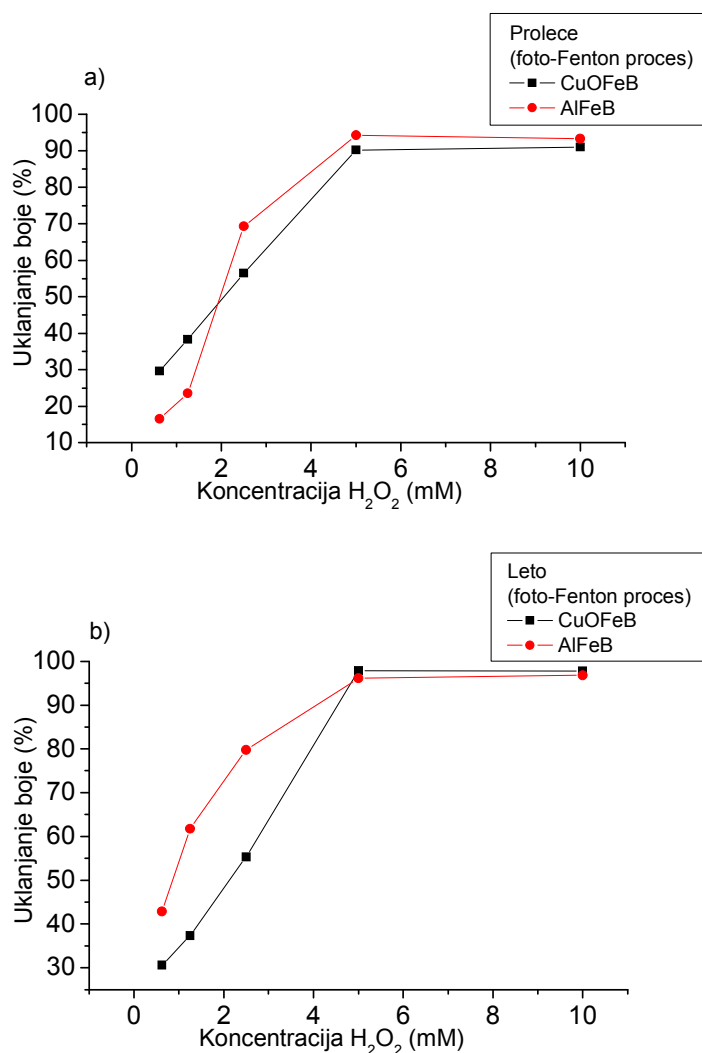
Na slici 44 se uočava da pri svim primenjenim inicijalnim koncentracijama vodonik-peroksida katalizator AlFeB pokazuje izuzetnu katalitičku aktivnost uz postignute efikasnosti obezbojavanja preko 95%.



Slika 44. Uticaj koncentracije H₂O₂ na efikasnost Fenton procesa: [CuOFeB, AlFeB] = 0,2 g/l, [RR120] = 100 mg/l; CuOFeB, pH = 3; AlFeB, pH = 3

Maksimalna postignuta efikasnost tokom primene CuOFeB katalizatora iznosila oko 25% pri najvećoj koncentraciji vodonik-peroksida. Poznato je da se stopa mineralizacije povećava sa dostupnošću H_2O_2 , do postizanja njegove optimalne koncentracije. Svako dalje povećanje koncentracije vodonik-peroksida ima neznatan uticaj na mineralizaciju, da bi se pri većim koncentracijama vodonik-peroksid ponašao kao veoma invazivan hvatač hidroksilnih radikala. Sa druge strane pri niskim koncentracijama vodonik-peroksida ne može nastati dovoljno hidroksilnih radikala za zadržavanje dobrih performansi procesa, već je reakcija znatno sporija ili uopšte ne dolazi do degradacije, jer je produkcija hidroksilnih radikala direktno zavisna od koncentracije vodonik-peroksida u rastvoru. Takođe, slaba katalitička aktivnost CuOFeB katalizatora se može pripisati nedostatku solarnog zračenja potrebnog za postizanje dobrih performansi procesa (Bacardit et al., 2007; Huang et al., 2012; Lucas i Peresa, 2007).

Pored činjenice da se efikasnost obezbojavanja povećava sa povećanjem inicijalne koncentracije H_2O_2 za oba perioda godine (slika 45a,b), AlFeB je pokazao bolje performanse pri nižim koncentracijama vodonik-peroksida od CuOFeB tokom foto-Fenton procesa.



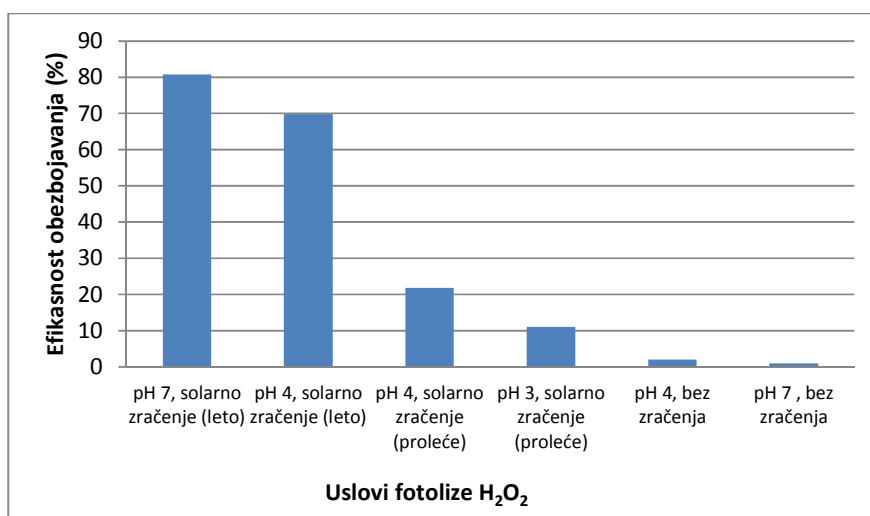
Slika 45. Uticaj koncentracije H_2O_2 na efikasnost foto-Fenton procesa: $[CuOFeB, AlFeB] = 0,2$ g/l, $[RR120] = 100$ mg/l; a) CuOFeB, pH = 4; AlFeB, pH = 3; b) CuOFeB, pH = 7; AlFeB, pH = 4

Pored toga, efikasnost obezbojavanja se razlikuje između letnjeg i prolećnog perioda godine pri primeni AlFeB katalizatora, što se može objasniti činjenicom da veći intenzitet zračenja

(naročito UV) utiče na povećanje fotoredukcije Fe^{3+} do Fe^{2+} , koja se povećava sa smanjenjem talasne dužine UV zračenja, što je specifičnije za letnji period godine (Feng et al., 2003; Su et al., 2005; Ramirez et al., 2010). Ovakva pojava nije primećena prilikom primene CuOFeB katalizatora.

Svakako, oba katalizatora su pokazala visok stepen uklanjanja boje tokom letnjeg perioda (približno 97%), pri upotrebi inicijalne koncentracije vodonik-peroksida od 5 mM. Dok daljim povećanjem koncentracije oksidanta nije došlo do povećanja efikasnosti procesa.

Sličan trend obezbojavanja se može primetiti tokom prolećnog i letnjeg perioda godine primenom foto-Fenton procesa pri svim koncentracijama vodonik-peroksida. Takođe, reakcije foto-Fenton procesa se odvijaju na znatno višim pH vrednostima u odnosu na Fenton proces naročito tokom letnjeg perioda godine, uz postizanje visokih efikasnosti obezbojavanja, što se objašnjava udelom fotolize vodonik-peroksida, koja je naročito izražena na višim pH vrednostima rastvora i daje značajan doprinos celokupnom procesu (Cataldo, 2014). Imajući ovo u vidu, izvršeni su i eksperimenti uticaja fotolize vodonik-peroksida kao jedinog oksidansa na efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora boje RR120 tokom prolećnog i letnjeg perioda godine (slika 46).



Slika 46. Uticaj fotolize vodonik-peroksida na efikasnost obezbojavanja RR120 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $[\text{RR120}] = 100 \text{ mg/l}$)

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je fotoliza vodonik-peroksida tokom procesa uz izlaganje sunčevom zračenju imala značajan uticaj na efikasnost obezbojavanja, što je posebno izraženo tokom letnjeg perioda godine na višim pH vrednostima pri čemu je procenat uklanjanja boje iznosio oko 80% i 70% na pH vrednostima 7 i 4, redom. Tokom Fenton procesa postignuta efikasnost obezbojavanja nije bila značajna i iznosila je svega 2% i 1% na pH 4 i pH 7, redom.

4.3.2.2. Stabilnost katalizatora izražena preko sadržaja izluženog gvožđa

Tokom Fenton procesa visoka efikasnost uklanjanja boje postiže se samo primenom AlFeB katalizatora. Međutim, s obzirom na najveću koncentraciju izluženog gvožđa, dobra efikasnost obezbojavanja se može pripisati i udelu homogenog Fenton procesa koji je iznosio 20,3%.

Izluživanje gvožđa pokazuje opšti trend opadanja kako se koncentracija oksidanta povećava, posebno pri većim koncentracijama katalizatora, što je karakteristično za Fenton proces (tabela 12). Naime, brza dekompozicija vodonik-peroksida dovodi do smanjenja njegove koncentracije u rastvoru. Takođe, može doći do pojave da se molekuli kiseonika adsorbuju na česticama katalizatora, sprečavajući adsorpciju H_2O_2 na čestice, i posledično, usporavajući izluživanje gvožđa (Antonijević et al., 1997). Međutim, kod nekih heterogenih Fenton reakcija u uslovima bez

prisustva svetlosti (CuOFeB Fenton proces, AlFeB proleće) može doći do većeg izluživanja metala pri većim koncentracijama vodonik-peroksida.

Stoga, može se zaključiti da je izluživanje gvožđa usko povezano sa odnosom oksidanta i katalizatora. U tom smislu, može se predložiti nekoliko hipoteza kako bi se odredio odnos između eksperimentalnih uslova i rastvaranja gvožđa iz katalizatora.

Naime, usled katalitičke dekompozicije vodonik-peroksida dolazi do formiranja peroksidnih kompleksnih vrsta sa Fe(III) aktivnim mestima na površini katalizatora praćeno serijom reakcija u kojima površina metalnog kompleksa prolazi različita pobuđena stanja elektrona što će rezultovati disocijacijom na peroksidne radikale. Prema ovom mehanizmu može doći i do toga da redukovano gvožđe reaguje sa vodonik-peroksidom regenerišući oksidaciono stanje gvožđa. Iz ovog mehanizma opadanje izluživanja jona gvožđa pri visokim koncentracijama oksidanta može se pripisati zaštitnom efektu okolnih metal-H₂O₂ kompleksnih vrsta koji sprečavaju foto-prouzrokovano izluživanje gvožđa izazvano UV/VIS zračenjem. Kako se tokom letnjeg perioda godine foto-Fenton procesa primećuje najmanje izluživanje gvožđa od 0,11 mg/l primenom oba katalizatora, može se zaključiti da je ova hipoteza u skladu sa dobijenim rezultatima.

Druga istraživanja su takođe predložila hipotezu o izluživanju Fe(II) iz Fe(III) koje sadrže katalizatori kao rezultat fotohemijske redukcije Fe(III) jona akumuliranog u vodenoj fazi, ukoliko ne dođe do njegove reoksidacije viškom vodonika-peroksida (Martínez et al., 2005).

Tabela 12. Prikaz koncentracije izluženog gvožđa u zavisnosti od promene koncentracije H₂O₂ primenom Fenton i foto-Fenton procesa

H ₂ O ₂ (mM)	Fenton proces		Foto-Fenton proces (proleće)		Foto-Fenton proces (leto)	
	Fe (mg/l)					
	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB
0,62	4,91	0,37	1,05	0,34	0,26	0,23
1,12	3,71	0,40	1,10	0,27	0,14	0,23
2,5	2,10	0,44	1,36	0,23	0,13	0,17
5	2,13	0,59	1,65	0,20	0,11	0,12
10	2,15	0,77	1,64	0,22	0,11	0,11

4.3.3. Efekat optimizacije doze katalizatora

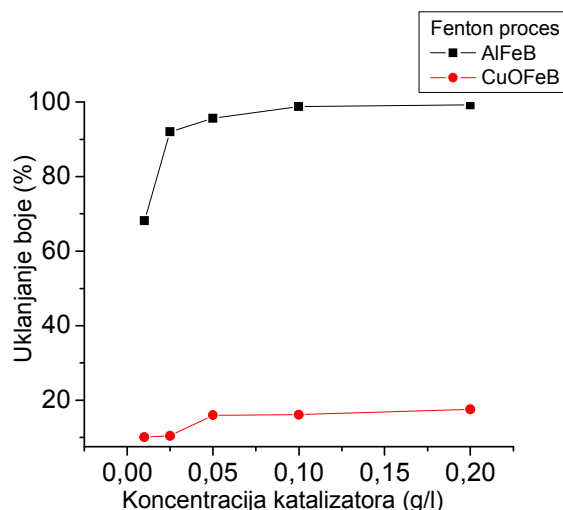
Prisustvo katalizatora je važan parametar koji utiče na efikasnost svih Fenton procesa. Uklanjanje boje je direktno proporcionalno koncentraciji gvožđa, i zavisi od broja aktivnih mesta, na taj način direktno utiče na efikasnost degradacije prisutnih organskih polutanata (Ji et al., 2011). Kod heterogenog Fenton procesa, sa povećanjem doze katalizatora dolazi do povećanja prisutnih aktivnih mesta na površini katalizatora odgovornih za dekompoziciju vodonik-peroksida i adsorpciju molekula boje (Idel-aouad et al., 2011). U cilju što manje potrošnje katalizatora kao i manje koncentracije izluženog gvožđa u rastvoru prečišćene boje, količina dodatog katalizatora je jedan od faktora koji određuje ekonomsku isplativost Fenton procesa.

Stoga su kao važan faktor u katalitičkim i fotokatalitičkim procesima ispitivana različita CuOFeB i AlFeB katalizatorska opterećenja (0,01 - 0,2 g) kao i njihov uticaj na degradaciju boje.

4.3.3.1. Efikasnost obezbojavanja

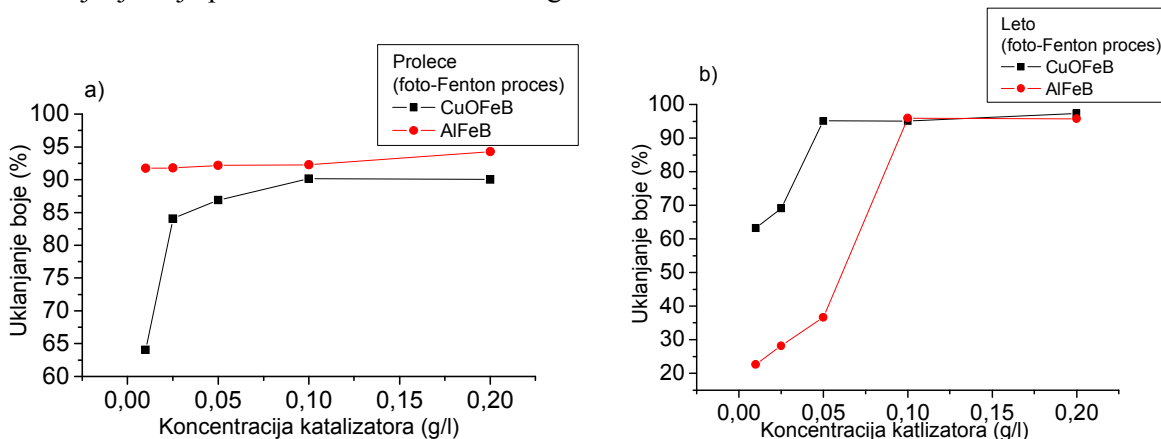
Aktivna površina AlFeB katalizatora pri njegovom dodatku od 0,01 g/l u rastvor tokom Fenton procesa nije dovoljna (slika 47), u smislu broja aktivnih mesta gvožđa na površini katalizatora za unapređenje dekompozicije H₂O₂ (Feng et al., 2004). Shodno tome pri najmanjem sadržaju katalizatora se postiže najmanja efikasnost obezbojavanja od 68,1%, dok se pri svim ostalim dozama katalizatora postiže visoka efikasnost obezbojavanja preko 90%. Primenom

CuOFeB katalizatora maksimalno postignuto uklanjanje boje iznosilo je svega 17,5% pri najvećoj dozi katalizatora od 0,2 g.



Slika 47. Uticaj koncentracije katalizatora na efikasnost Fenton procesa: $[RR120] = 100 \text{ mg/l}$; $CuOFeB, pH = 3$; $AlFeB, pH = 3$; $AlFeB, [H_2O_2] = 2,5 \text{ mM}$; $CuOFeB, [H_2O_2] = 5 \text{ mM}$

Povećanjem doze CuOFeB katalizatora, tokom ispitivanja oba perioda godine primenom foto-Fenton procesa (slika 48a,b), zabeležena je veća efikasnost procesa uz blago povećanu efikasnost tokom letnjeg perioda, što ukazuje na to da intenzitet zračenja nije imao značajan uticaj na uklanjanje boje promenom količine dodatnog katalizatora.



Slika 48. Uticaj doze katalizatora na efikasnost foto-Fenton procesa: $[H_2O_2] = 5 \text{ mM}$, $[RR120] = 100 \text{ mg/l}$; a) $CuOFeB, pH = 4$; $AlFeB, pH = 3$; b) $CuOFeB, pH = 7$; $AlFeB, pH = 4$

Fotosenzitivna priroda kompleksa ferriksalata koja može pokazati visok stepen uklanjanja boje čak i pri malim dozama katalizatora, prikazana u prethodnim studijama (Carriazo et al., 2005; Yip et al., 2005; El Shafei et al., 2010; Monteagudo et al., 2009; Monteagudo et al., 2010c; Monteagudo et al., 2012; Li et al., 2015; De Leóna et al., 2017), očigledna je u odnosu na postignute efikasnosti prilikom upotrebe AlFeB tokom izlaganja sintetičkog rastvora RR120 većem intenzitetu sunčevog zračenja. Uprkos činjenici da veća doza katalizatora kod ove vrste procesa takođe može i smanjiti prodor sunčeve svetlosti kroz suspenziju (Neppolian et al., 2002; Pardeshi and Patil, 2008; Tanveer et al., 2015), primena CuOFeB u datom opsegu doza katalizatora u ovoj studiji nije dovela do pojave „skrining“ efekta. Aktivnost AlFeB ne zavisi od sunčevog zračenja,

tako da on može postići visoku efikasnost obezbojavanja pri svim dozama katalizatora, što dodatno omogućava i odvijanje procesa ali tokom prolećnog perioda godine na nižim pH vrednostima rastvora.

Tokom Fenton i foto-Fenton procesa povećanjem doze oba katalizatora dolazi i do povećanja efikasnosti obezbojavanja. Katalizator AlFeB pri svim dozama katalizatora pokazuje dobru katalitičku aktivnost primenom foto-Fenton procesa tokom prolećnog perioda godine, usled niske pH vrednosti i uticaja fotolize vodonik-peroksid, u odnosu na Fenton i foto-Fenton proces tokom letnjeg perioda godine. Katalizator CuOFeB je tokom Fenton procesa pokazao nezadovoljavajuću katalitičku aktivnost i pri najvećoj primenjenoj dozi katalizatora od 0,2 g.

4.3.3.2. Stabilnost katalizatora izražena preko sadržaja izluženog gvožđa

Posmatrajući stabilnost katalizatora u smislu izluženog gvožđa u odnosu na njegov početni sadržaj prisutan u katalizatoru, značajno povećanje izluženog gvožđa se primećuje sa povećanjem koncentracije katalizatora od 0,01 - 0,2 g/l (tabela 13). Pri najmanjoj dozi katalizatora (0,01 g/l) dolazi do najmanjeg izluživanja gvožđa, pa se samim tim smanjuje i koncentracija prisutnog gvožđa u rastvoru. Međutim, ovi rezultati ukazuju na složeno ponašanje stabilnosti katalizatora u Fenton i foto-Fenton sistemima, koje u velikoj meri zavisi od reakcionih uslova. Kao što je pomenuto, UV zračenje i uloga vodonik-peroksida u zaštitnom efektu okolnih metal-H₂O₂ kompleksnih vrsta ili u reoksidaciji rastvorenog Fe(II) jona mogu se smatrati glavnim argumentima koji određuju stabilnost katalizatora. Prema tome, u slučaju primene katalizatora od 0,01 g/l, u kome je vodonik-peroksid prisutan u višku dolazi do najmanjeg izluživanja gvožđa. Stoga, efekat viška vodonik-peroksida je glavni razlog za objašnjenje nižeg stepena izluživanja gvožđa. S druge strane, zračenje može biti još jedan važan faktor foto-indukovanog izluživanja, rasipanje UV/VIS zračenja posredovano većim koncentracijama katalizatora može dovesti do manjeg izluživanja gvožđa. Međutim, mora se uzeti i u obzir pH vrednost rastvora na kojem se reakcija odvija (Martínez *et al.*, 2005). Usled niže pH vrednosti (pH = 3) na kojoj se odvija reakcija primenom AlFeB katalizatora tokom Fenton i foto-Fenton procesa (prolećni period) dolazi do pojave većeg izluživanja gvožđa, dok se tokom foto-Fenton procesa (letnji period) postiže najmanje izluživanje gvožđa < 0,2 mg/l pri svi dozama katalizatora, jer se reakcija odvija na većoj pH vrednosti (pH = 4). Izluženo gvožđe pri svi koncentracijama CuOFeB tokom oba primenjena procesa iznosilo je < 0,2 mg/l.

Kako katalizator AlFeB ima veću specifičnu površinu, rezultati takođe pokazuju da manje čestice imaju veći stepen izluživanja u odnosu na krupnije čestice, jer sitnije čestice obezbeđuju veću kontaktnu površinu između katalizatora i rastvora (Hu *et al.*, 2017).

Tabela 13. Prikaz koncentracije izluženog gvožđa u zavisnosti od primenjene koncentracije katalizatora primenjenog u Fenton i foto-Fenton procesu

Koncentracija katalizatora (g/l)	Fenton proces		Foto-Fenton proces (proleće)		Foto-Fenton proces (leto)	
	Fe (mg/l)					
	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB
0,01	1,14	MDL*	0,07	0,01	MDL	0,02
0,025	1,74	MDL	0,08	0,12	MDL	0,07
0,05	1,85	0,08	0,09	0,15	0,06	0,10
0,1	1,95	0,21	0,52	0,20	0,09	0,11
0,2	2,10	0,59	1,65	0,20	0,11	0,12

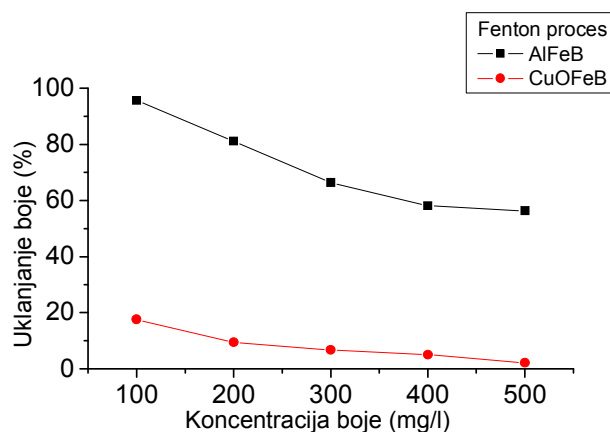
*MDL-ispod granice detekcije

4.3.4. Efekat koncentracije boje

Koncentracija zagađujućih materija je od velike važnosti kada se radi o tretmanu otpadnih voda. Iz tog razloga proučavana je efikasnost uklanjanja industrijske boje RR120 pri različitim inicijalnim koncentracijama (100, 200, 300, 400 i 500 mg/l).

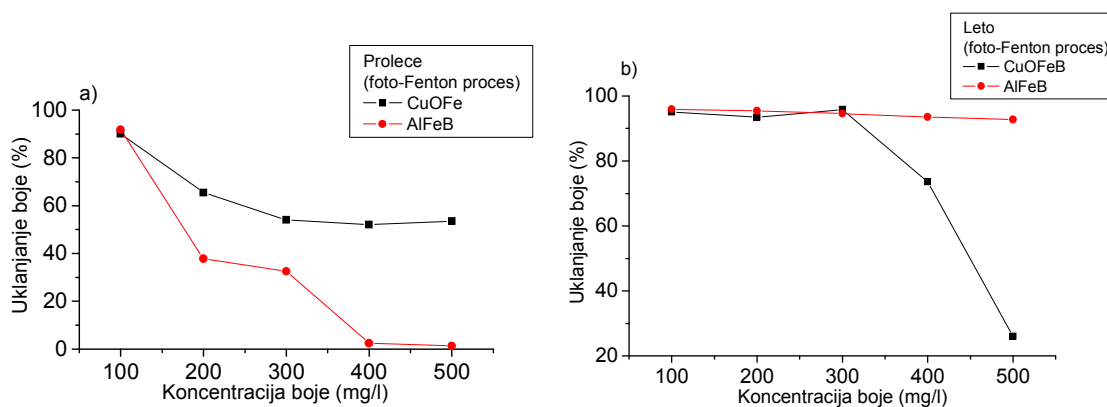
4.3.4.1. Efikasnost obezbojavanja

Generalno kod Fenton procesa (slika 49), kao i kod foto-Fenton procesa (slika 49a,b), degradacija boje opada sa povećanjem inicijalne koncentracije RR120. Naime, dolazi do povećanja adsorpcije molekula boje na površini katalizatora, što smanjuje stvaranje $\bullet\text{OH}$ usled manje raspoloživih aktivnih mesta za njihovu adsorpciju što negativno utiče na proces obezbojavanja (Neppolian et al., 2002; Lahkmi et al., 2007; Idel-aouad et al., 2011; Maezono et al., 2011; Nidheesh and Gandhimathi, 2012). Takođe, intermedijerni produkti koji se formiraju tokom oksidacije boja, se mogu naći u kompeticiji sa prisutnim molekulima boje za dostupne jone gvožđa. Usled ovakve osobine molekula boje reakcija između katalizatora i vodonik-peroksida je inhibirana, a samim tim dolazi do redukcije efikasnost degradacije boje (Nidheesh et al, 2013).



Slika 49. Uticaj koncentracije boje na efikasnost Fenton procesa: $[\text{RR120}] = 100 \text{ mg/l}$; CuOFeB , $\text{pH} = 3$; CuOFeB , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $[\text{CuOFeB}] = 0,2 \text{ g/l}$; AlFeB , $\text{pH} = 3$; AlFeB , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \text{ mM}$; $[\text{AlFeB}] = 0,05 \text{ g/l}$

Takođe, za foto-oksidacione procese karakteristično je da s povećanjem koncentracije boje u rastvoru fotoni apsorbuju boju pre nego što dođu do površine katalizatora (Mirzaei et al., 2011; Subash et al., 2013), što rezultuje smanjenjem efikasnosti procesa (slika 50a). Međutim, ovi efekti nisu izraženi u letnjem periodu godine. Naime, primenom CuOFeB katalizatora efikasnost obezbojavanja preko 90% postiže se pri inicijalnim koncentracijama boje do 300 mg/l, dok se kod AlFeB katalizatora uklanjanje boje preko 92% postiže pri svim inicijalnim koncentracijama (slika 50b). Prema nekim studijama (Jianxin and Lizhong, 2007; Gao et al., 2015; Shanshan et al., 2017), intenzivnije sunčevo zračenje u letnjem periodu godine uzrokuje veće pobuđivanje molekula boje. To dovodi do višeg stepena redukcije Fe^{3+} do Fe^{2+} i unapređuje $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ciklusa, koji je omogućen usled znatno niže pH vrednosti procesa u odnosu na reakcione uslove prilikom primene CuOFeB katalizatora.



Slika 50. Uticaj koncentracije sintetičkog rastvora boje na efikasnost foto-Fenton procesa: $[H_2O_2] = 5\text{mM}$; a) $[CuOFeB] = 0,1\text{ g/l}$, $pH = 4$; $[AlFeB] = 0,01\text{ g/l}$, $pH = 3$; b) $[CuOFeB] = 0,05\text{ g/l}$, $pH = 7$; $[AlFeB] = 0,1\text{ g/l}$, $pH = 4$

4.3.4.2. Stabilnost katalizatora izražena preko sadržaja izluženog gvožđa

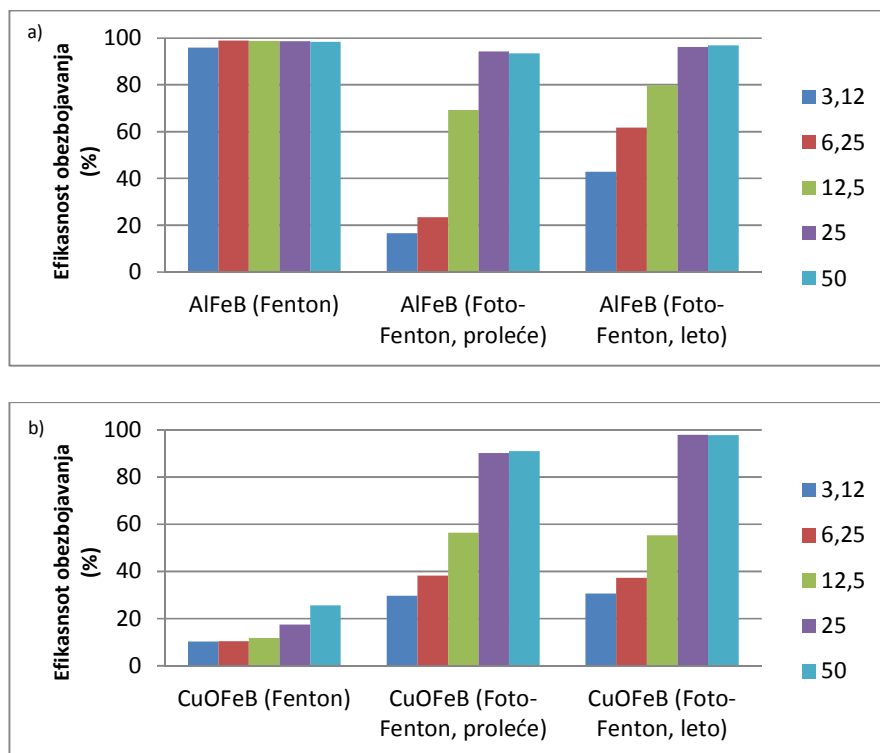
Kod Fenton procesa izluživanje gvožđa je ujednačeno pri svim inicijalnim koncentracijama boje primenom oba katalizatora. Veće koncentracije izluženog gvožđa primenom AlFeB katalizatora se javljaju usled nižih pH vrednosti procesa reakcije u odnosu na uslove reakcije primenom CuOFeB katalizatora (tabela 14). Ovakve visoke koncentracije gvožđa se mogu objasniti i konstantnim mešanjem tokom Fenton procesa jer se time obezbeđuje bolja kontaktna površina između katalizatora i rastvora, u odnosu na stacionarne uslove u reaktoru. Primenom foto-Fenton procesa koncentracija izluženog gvožđa raste sa porastom koncentracije boje. Naime, boja može apsorbovati zračenje i preći u pobuđeno stanje. Ovako pobuđen molekul boje predaje elektron Fe(III) formirajući Fe(II) jon, čime se postiže maksimum koncentracije Fe(II) jona i veća stopa konverzije Fe(III) jona do Fe(II) jona, koji se može naći u višku u rastvoru (Wu et al., 1999). Stoga je minimalna koncentracija izluženog gvožđa primenom foto-Fenton procesa zabeležen pri koncentraciji boje od 100 mg/l.

Tabela 14. Prikaz koncentracije izluženog gvožđa u zavisnosti od promene koncentracije boje primenom Fenton i foto-Fenton procesa

Koncentracija boje (mg/l)	Fenton proces		Foto-Fenton proces (proleće)		Foto-Fenton proces (leto)	
	Fe (mg/l)					
	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB
100	1,85	0,59	0,07	0,20	0,09	0,10
200	2,22	0,60	0,1	0,25	0,24	0,34
300	2,50	0,58	0,13	0,24	1,58	0,60
400	2,26	0,61	0,93	0,30	1,94	0,68
500	2,31	0,62	1,05	0,49	2,37	0,87

4.3.4.3. Uticaj odnosa koncentracije vodonik-peroksida i doze katalizatora na efikasnost obezbojavanja

Na slici 51a,b prikazan je uticaj različitih odnosa H_2O_2 /katalizatora na efikasnost obezbojavanja, tokom reakcije Fenton i Foto-Fenton procesa. Generalno posmatrajući, sa porastom odnosa raste i efikasnost obezbojavanja prilikom upotrebe oba katalizatora. Međutim, primenom AlFeB katalizatora (Fenton proces) postižu se visoke efikasnosti obezbojavanja preko 90% pri svim odnosima, u odnosu na CuOFeB katalizator, čijom primenom se postiže manje od 30% ukalanjanja boje. Pri Fenton uslovima reakcije, na osnovu predhodnih rezultata, zaključeno je da se visoka efikasnost uklanjanja boje postiže isključivo primenom AlFeB katalizatora s obzirom na fotosenzitivnu prirodu CuOFeB katalizatora i njegovu malu katalitičku aktivnost tokom Fenton procesa. Stoga, AlFeB predstavlja tipičan Fenton katalizator.



Slika 51. Odnos različitih koncentracija vodonik-peroksida (0,625; 1,25; 2,5; 5, 10 mM) i katalizatora (0,2 g): a) AlFeB i b) CuOFeB

Tokom prolećnog i letnjeg perioda foto-Fenton procesa postižu se ujednačene efikasnosti obezbojavanja upotrebom CuOFeB katalizatora pri svim odnosima H_2O_2 /katalizator, ukazujući na to da različit intenzitet sunčevog zračenja nije imao uticaj na primenu različitih odnosa H_2O_2 /katalizator. Međutim, sa druge strane primenom AlFeB katalizatora veća efikasnost obezbojavanja se postiže tokom letnjeg perioda godine, što je posebno izraženo pri manjim odnosima H_2O_2 /katalizator.

Generalno, upotrebom oba katalizatora tokom foto-Fenton procesa optimalni odnosi H_2O_2 /katalizatora su 25 odnosno 50. Ukoliko se posmatraju procesi pri primeni AlFeB katalizatora može se zaključiti da je potreban nizi odnos tokom letnjeg perioda godine, što je usko povezano sa inicijalnom koncentracijom vodonik-peroksida kao i uslovima odvijanja reakcije foto-Fenton procesa, s obzirom da su doze upotrebljenog katalizatora bile iste.

4.3.4.4. Optimalni uslovi Fenton i foto-Fenton procesa

Sumirajući gore navedene rezultate, optimalni uslovi Fenton procesa korišćenjem oba tipa katalizatora kao i u periodima niskog i visokog intenziteta zračenja prikazani su u tabeli 15. Može se zaključiti da je Fenton proces najefikasniji na pH vrednosti 3 prilikom upotrebe oba katalizatora. AlFeB je pokazao veću reaktivnost čak i pri manje upotrebljenim dozama u odnosu na CuOFeB, kao i mogućnost manje upotrebe vodonik-peroksida za postizanje visoke efikasnosti obezbojavanja.

Tabela 15. Optimalni uslovi pri kojima se postiže maksimalno obezbojavanje sintetičkog rastvora 100 mg/l RR120

Procesni parametri	Fenton proces		Foto-Fenton proces (proleće)		Foto-Fenton proces (leto)	
	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB
pH	3	3	3	4	4	7
H ₂ O ₂ (mM)	2,5	5				
Doza katalizatora (g/l)	0,05	0,2	0,01	0,1	0,1	0,05

Može se potvrditi da viši intenzitet sunčevog zračenja omogućava odvijanje reakcije obezbojavanja pri višim pH vrednostima primenom oba katalizatora tokom foto-Fenton procesa. Ovo je posebno izraženo kod CuOFeB, čak i pri nižim dozama katalizatora. Rezultati optimizacije procesa takođe ukazuju da je pri datim reakcionim uslovima potrebna veća količina AlFeB katalizatora, kao i da efikasnost procesa zavisi od početne koncentracije H₂O₂. Zbog toga su dalja istraživanja bila fokusirana na uticaj fotolize H₂O₂ na efikasnost i kinetiku reakcije obezbojavanja.

Važno je napomenuti da je tokom heterogenog foto-Fenton procesa udeo homogenog Fenton procesa bio neznatan (< 8%), u odnosu na heterogeni Fenton proces u kojem je homogeni Fenton proces imao udeo u procesu obezbojavanja (oko 20%). Primena samog zračenja bez udela katalizatora ili oksidansa u reakciji nije imala uticaj na proces obezbojavanja sintetičkog rastvora RR120. Takođe, rađeni su i eksperimenti u cilju određivanja udela adsorpcije boje na površini katalizatora. Procenat uklanjanja boje je iznosio < 3%, što govori u prilog tome da adsorpcija boje nije dodatno doprinosila njenom uklanjanju iz sintetičkog rastvora RR120, pretpostavlja se usled statičkih uslova u reaktoru.

Takođe, praćena je promena temperature vazduha 11 - 25°C i 27 - 38°C za prolećni i letnji period godine, redom. Temperatura nije imala uticaj na odvijanje foto-Fenton reakcije. Dobro je poznato da fotohemijske reakcije nisu senzitivne na promene temperature kako mehanizam aktivacije ne zavisi od translatorne kinetičke energije molekula nego isključivo utiče na njihovo elektronsko stanje (Cataldo, 2014).

4.4. Efikasnost obezbojavanja i stabilnost katalizatora tokom reakcionog vremena odvijanja primenjenih procesa

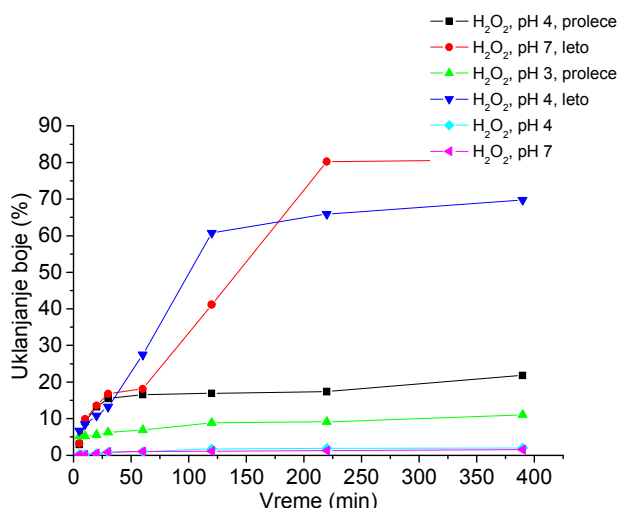
4.4.1. Kinetika obezbojavanja sintetičkog rastvora boje RR120

U narednom delu teksta prikazani su rezultati dve serije eksperimenata, u solarnom paraboličnom reaktoru, sprovedene u cilju određivanja brzine reakcije obezbojavanja sintetičkog vodenog rastvora reaktivne boje RR120.

U prvom nizu eksperimenata izvršeno je ispitivanje brzine reakcije korišćenjem solarnog/H₂O₂ procesa. Nedavno su pojedini autori (Muruganandham and Swaminathan, 2004; Shu et al., 2009; Basturk and Karatas, 2015; Wu et al., 2016) pokazali da kombinacija sunčeve svetlosti sa H₂O₂ omogućava obezbojavanje tekstilne boje. Naime, na talasnim dužinama ispod 300 nm, disocijacija peroksidnog molekula dovodi do produkcije dva •OH radikala (Tarr, 2003; Goldstein et

al., 2007; Polo-López et al., 2012). Kao što je poznato, veoma mali deo radijacije ispod 300 nm stiže na površinu Zemlje, a generisanje $\bullet\text{OH}$ radikala fotolizom H_2O_2 je zanemarljivo (Zhao et al., 2005; Topac et al., 2006). Međutim, Polo-Lopez i saradnici (2011) testirali su efikasnost inaktivacije H_2O_2 /solarnog zračenja na otpornim sporama *F. solani* na pilot skali u CPC reaktoru. Rezultati su pokazali da solarni fotoni na talasnim dužinama većim od 370 nm (u blizini UVA i vidljivog dela spektra) i dodati vodonik-peroksidom pokazuju sinergistički efekat. Udeo solarnog H_2O_2 /UV-VIS procesa u ukupnoj efikasnosti obezbojavanja je važan aspekt koji treba uzeti u obzir kada se ispituje efikasnost solarnog foto-Fenton procesa. U ovom delu eksperimenta ispitana je mogućnost fotolize H_2O_2 u paraboličnom reaktoru, kao i njen doprinos ukupnoj efikasnosti heterogenog solarnog foto-Fenton procesa.

Kao što se vidi iz slike 52, do 50 min, kinetika procesa fotolize H_2O_2 u reakcionim uslovima sa solarnim zračenjem (prolećni i letnji period), je bio sličan sa veoma niskom brzinom reakcije i malom postignutom efikasnošću procesa, dok je dalji tok reakcije bio praćen povećanjem efikasnosti obezbojavanja. Povećanje pH vrednosti u oba perioda dovodi do veće efikasnosti primenjenih procesa za 10%, ali je uticaj zračenja na fotolizu H_2O_2 , a samim tim i na proces obezbojavanja u letnjem periodu, značajniji. Naime, procenat uklonjene boje posle 390 minuta reakcije bio je 69,8 i 80,8%. Tokom prolećnog perioda, maksimalna efikasnost iznosila samo 11 i 21,8%, što se smatra rezultatom nedovoljne dekompozicije H_2O_2 i smanjenog generisanja reaktivnih $\bullet\text{OH}$ radikala (Feng et al., 2003; Sum et al., 2005; Iurascu et al., 2009). Sa druge strane vodonok-peroksid u uslovima reakcije bez zračenja nije pokazao efikasnost u degradaciji boje, usled odsustva hidroksilnih radikala. Naime, u kiseloj sredini molekuli vodonik-peroksida disosuju na OH vrste nakon čega dolazi do lančane reakcije vodeći ka formiranju vode i kiseonika, dok se u neutralnoj sredini molekuli vodonik-peroksida mogu direktno razgraditi do kiseonika i vode (Leea et al., 2018).



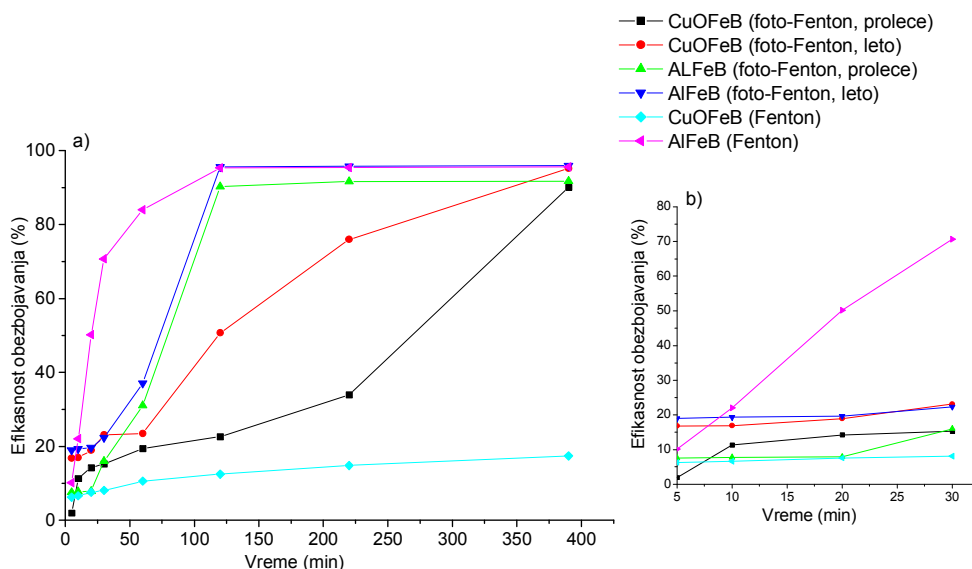
Slika 52. Kinetika obezbojavanja RR120 tokom fotolize H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $[\text{RR120}] = 100 \text{ mg/l}$)

Pretpostavlja se da vrsta reaktora u kojem su izvedeni eksperimenti daje značajan doprinos uspešnoj upotrebi solarnog zračenja tokom letnjeg perioda godine (Monteagudo et al., 2010b).

Takođe, povećanje pH vrednosti uzrokuje značajno povećanje brzine fotolize vodonik-peroksida. Ovakva pojava se može objasniti da se sa povećanjem pH vrednosti povećava brzina reakcije propagacije (jed. (46)). Takođe, produžena fotoliza ne dovodi do kompletne dekompozicije vodonik-peroksida nego umesto toga dolazi do suprotne reakcije, odnosno do ponovnog generisanja i akumulacije vodonik-peroksida. Razlog ove pojave još uvek nije dovoljno razjašnjen, ali je

evidentno da kada se dostigne minimalna kritična koncentracija vodonik-peroksida, reakcije fotolize i propagacije (jed. (47) i (49)) su „nadjačne“ reakcijama terminacije i disproporcije (jed. (50) i (51)) usled kojih ne dolazi do reakcije degradacije vodonik-peroksida već se on iznova generiše (Cataldo, 2014), što dodatno objašnjava pojavu visoke efikasnosti obezbojavanja primenom samo vodonik-peroksida kao oksidanta na višim pH vrednostima.

U drugoj seriji eksperimenata proučavana je kinetika Fenton i foto-Fenton procesa, kao i poređenje brzine reakcije u prolećnom i letnjem periodu godine. Sa slike 53, a poređenjem sa rezultatima postignute efikasnosti obezbojavanja u inicijalnom periodu reakcije fotolize H₂O₂ (slika 52), uočljivo je da primenjeni katalizatori nisu imali uticaja na početnu brzinu reakcije. Dalje, tokom reakcije, primećeno je značajno povećanje brzine reakcije foto-Fenton procesa sa AlFeB katalizatorom.



Slika 53. Kinetika obezbojavanja RR120 Fenton i foto-Fenton procesom pri optimalnim uslovima reakcije: a) 390 min trajanja reakcije; b) prvih 30 min trajanja reakcije

Na 120 min, tokom oba perioda godine, postignuta efikasnost obezbojavanja bila je preko 90%, što je značajno veća brzina reakcije nego tokom procesa sa CuOFeB. Pored činjenice da postoji značajan uticaj proizvedenih •OH radikala na brzinu reakcije, to se takođe može pripisati razlikama između katalizatora, koje mogu uticati na katalitičke performanse, kao što su različita disperzija gvožđa, lokacija gvožđa (vezani za aluminijumske pilare ili vezani u malim oksidnim klasterima rasuti u čvrstoj površini, unutar ili izvan pore) ili različita oksidaciona stanja, priroda i koordinacija gvožđa (Barrault et al., 2000; Carriazo et al., 2005a). U prilog ovom razmatranju govore rezultati strukturne analize katalizatora koji su potvrdili veću specifičnu površinu kao i veći sadržaj inkorporiranog gvožđa u AlFeB katalizatoru. Najefikasnija fotoliza kompleksa ferioksalata može se postići pri pH 4 (oblici $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ i $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$), međutim, značajni rezultati efikasnosti obezbojavanja nisu postignuti usled nedostatka zračenja tokom prolećnog perioda godine (Balmer and Sulzberger, 1999). S druge strane, u neutralnim uslovima tokom letnjeg perioda, viši intenzitet zračenja može dovesti do brže fotodekarboksilacije kompleksa ferioksalata (kratak vek trajanja), što rezultira stvaranjem slobodnih kompleksa jona gvožđa i naknadne precipitacije. Kao rezultat toga, dolazi do manje potrošnje vodonik-peroksida, što rezultuje smanjenjem efikasnosti obezbojavanja. Štaviše, kompleks ferioksalata je, kako je napomenuto, najstabilniji kada je odnos Fe/oksalat 1:3 (Dias et al., 2014; Clarizia et al., 2017; Nogueira et al., 2017), dok je primenjeni odnos u ovom eksperimentu 1:0,83. Iako je, na osnovu rezultata predstavljenih u poglavlju 4.1., zaključeno da je

ovo optimalan odnos u smislu postignute efikasnosti obezbojavanja i stabilnosti katalizatora CuOFeB, pretpostavlja se da u ovom odnosu nije dovoljno oksalata da bi došlo do potpunog kompleksiranja sa gvožđem što objašnjava nižu brzinu reakcije i katalitičku aktivnost CuOFeB katalizatora u odnosu na AlFeB.

Najveći udeo u procesu obezbojavanja pri upotrebi CuOFeB katalizatora ima fotoliza vodonik-peroksida (80%). Sa druge strane u Fenton procesu se obezbeđuje neophodnih 20% potrebnih za potpuno uklanjanje boje uz minimalne količine upotrebljenog katalizatora kao i niske koncentracije oksalata i bakra, što je značajno sa aspekta izluživanja metala.

Sa vremenom reakcije Fenton procesa dolazi do povećanja efikasnosti obezbojavanja primenom oba katalizatora (slika 53), što je posebno izraženo kod AlFeB, koji na 120 min dostiže efikasnost obezbojavanja preko 95%, dok CuOFeB postiže svega 12,5%, da bi na kraju reakcionog vremena njegova maksimalna postignuta efikasnost iznosila 17,52%.

Poredeći kinetiku degradacije Fenton i foto-Fenton procesa sličan trend ukaljanja boje se može primetiti kod AlFeB katalizatora koji na 120 min postiže visoke efikasnosti. Fenton proces je pokazao dobre performense zahvaljujući niskoj pH vrednosti kao i dinamičkim uslovima reakcije procesa. Međutim, cilj eksperimenta nije bio isključivo određivanje optimalnih uslova Fenton procesa, već postizanje što veće efikasnosti uklanjanja boje uz što manji utrošak hemikalija i održavanja stabilnosti katalizatora.

Tokom prvih 30 min reakcije, kinetika uklanjanja boje RR120 primenom Fenton i foto-Fenton procesa pri različitim intenzitetima sunčevog zračenja odgovara reakciji prvog reda (slika 53). Za mnoge adsorpcione procese Lagergren-ov pseudo-prvi model smatra se pogodnim samo kada se posmatra inicijalnih 20 - 30 min kontaktnog vremena reakcije (za duži vremenski period eksperimentalni i teorijski podaci nisu u dobroj korelaciji) (McKay *et al.*, 1999). Konstante brzine obezbojavanja (k) određene su iz jednačine (99), a njihove vrednosti su sumirane u tabeli 16. Svi korelacioni koeficijenti su bili visoki ($R^2 > 0,990$), što potvrđuje mogućnost korišćenja jednačine (99) za analizu kinetike obezbojavanja RR120.

$$\ln \frac{A}{A_0} = -kt, \quad (99)$$

gde su A_0 i A apsorbancije boje za t_0 i t , redom.

Tabela 16. Kinetika brzine inicijalne reakcije prvog reda (k) uklanjanja boje

Oksidacioni proces (period)	k (min^{-1})
CuOFeB (Fenton proces)	0,0008
CuOFeB (foto-Fenton proces, proleće)	0,0033
CuOFeB (foto-Fenton proces, leto)	0,0051
AlFeB (Fenton proces)	0,0454
AlFeB (foto-Fenton proces, proleće)	0,0072
AlFeB (foto-Fenton proces, leto)	0,0125

Poređenjem konstante brzine reakcije, k , može se zaključiti da procesi u kojima je primenjen AlFeB katalizator imaju veću inicijalnu brzinu reakcije u odnosu na procese u kojima je primenjen CuOFeB, generalno. Na osnovu vrednosti date konstante, brzine primenjenih procesa mogu se postaviti prema sledećem redosledu: AlFeB, Fenton ($0,0454 \text{ min}^{-1}$) > AlFeB, foto-Fenton, leto ($0,0125 \text{ min}^{-1}$) > AlFeB, foto-Fenton, proleće ($0,0072 \text{ min}^{-1}$) > CuOFeB, foto-Fenton, leto ($0,0051 \text{ min}^{-1}$) > CuOFeB, foto-Fenton, proleće ($0,0033 \text{ min}^{-1}$) > CuOFeB, Fenton ($0,0008 \text{ min}^{-1}$). Sa slike 53 je uočljivo da se primenom katalizatora AlFeB u Fenton procesu postiže čak 70% obezbojavanja

u prvih 30 min od početka reakcije što ga, posmatrajući sa aspekta brzine odigravanja procesa, čini superiornijim u odnosu na katalizator CuOFeB. Takođe, zaključeno je da sunčevo zračenje nema efekat na brzinu reakcije u analiziranom periodu.

4.4.2. Stabilnost CuOFeB i AlFeB katalizatora

Testovi izluživanja gvožđa iz CuOFeB i AlFeB katalizatora izvršeni su kako bi se odredila stabilnost katalizatora tokom reakcije obezbojavanja (tabela 17).

Tabela 17. Izluživanje gvožđa tokom vremena odvijanja Fenton i foto-Fenton procesa

t (min)	CuOFeB (Fenton proces)	CuOFeB (foto-Fenton proces (proleće))	CuOFeB (foto-Fenton proces (leto))	AlFeB (Fenton proces)	AlFeB (foto-Fenton proces (proleće))	AlFeB (foto-Fenton proces (leto))
	Fe (mg/l)					
5	0,44	0,20	MDL*	1,09	0,01	MDL
10	0,45	0,20	MDL	1,94	0,03	0,01
20	0,48	0,19	MDL	1,00	0,04	MDL
30	0,50	0,19	MDL	1,01	0,04	MDL
60	0,51	0,18	MDL	1,54	0,05	0,03
120	0,51	0,17	MDL	1,61	0,06	0,04
220	0,52	0,13	MDL	1,71	0,07	0,06
285	0,53	0,12	0,05	1,78	0,07	0,07
390	0,59	0,20	0,10	1,85	0,07	0,09

*MDL-ispod granice detekcije

Sadržaj izluženog gvožđa pri upotrebi fotoaktivnog CuOFeB katalizatora tokom prolećnog perioda je najveća pri inicijalnoj brzini reakcije što, pretpostavlja se, negativno utiče na efikasnost datog katalizatora u ovom procesu. Indikativno je da tokom vremena odvijanja ostalih procesa, usled povećane reaktivnosti, dolazi do većeg izluživanja gvožđa. Međutim, sve vrednosti izluženog gvožđa tokom foto-Fenton procesa su iznosile manje od 0,25 mg/l, stoga su oba katalizatora pokazala dobru stabilnost. Sa druge strane, koncentracije izluženog gvožđa primenom oba katalizatora tokom Fenton procesa znatno su veće u odnosu na foto-Fenton proces, što je posebno izraženo primenom AlFeB katalizatora gde je detektovana koncentracija iznosila 1,85 mg/l u reakcionom rastvoru na kraju primenjenog procesa.

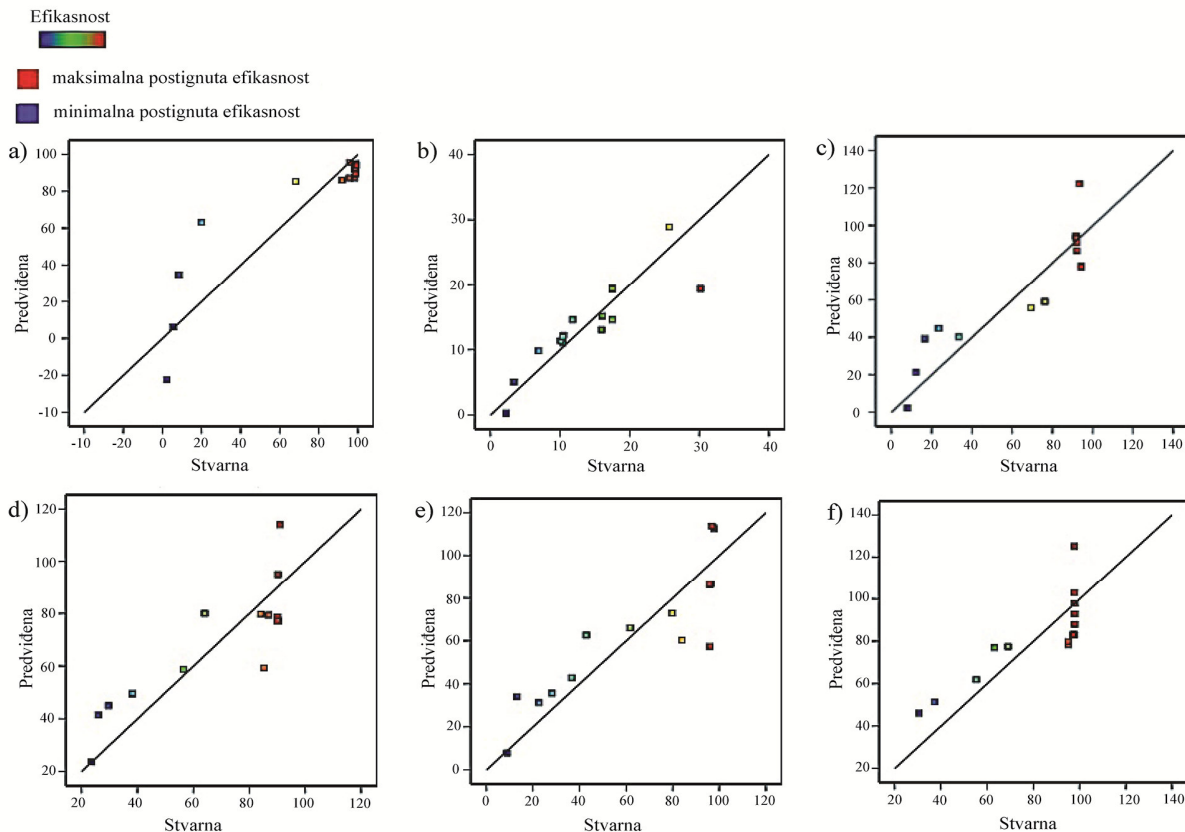
4.5. Optimizacija procesa primenom Design Expert software

Design Expert software je primenjen u cilju predviđanja optimalnih uslova reakcije procesa i poređenja sa dobijenim optimalnim uslovima tokom eksperimenta radi utvrđivanja značaja primene ovakve vrste programa u daljim istraživanjima.

Na osnovu dobijenog odziva za dizajniran set operativnih varijabli, kao predloženi model analiziran je linearni model pomoću Design Expert programa. Statistički značaj modela je analiziran ANOVA-analizom varijanse. Analiza varijanse sastoji se od utvrđivanja koji faktor(i) značajno utiču na odgovor koristeći Fisher-ov statistički test (F test) kao i p-vrednosti (Azami *et al.*, 2012; Behera *et al.*, 2018). Fisherov test je pokazao da su modeli bili značajni za efikasno obezbojavanje, dok su p-vrednosti iznosile manje od 0,0500, što takođe implicira da je model

značajan. Stoga je ovaj model korišćen kako bi se odredila zavisnost između dve nezavisne promenjive i efikasnosti obezbojavanja. Nezavisne promenjive su pH vrednost i koncentracija H_2O_2 , izabrana koncentracija boje je 100 mg/l.

Odnos signal-šum se merio adekvatnom preciznošću, koja sadrži predviđenu vrednost na projektovanim tačkama i prosečnu grešku predviđanja. Odnos adekvatne preciznosti u ovoj studiji je veći od 4, kao što se i preporučuje. Dakle, razvijeni model se može koristiti u daljem istraživanju. Slika 54 predstavlja dijagnostički grafik odnosa predviđenih i stvarnih vrednosti krajnjih odziva i potvrđuje dobru saglasnost eksperimentalnih podataka i modela, što ukazuje na to da je linearni model adekvatan.



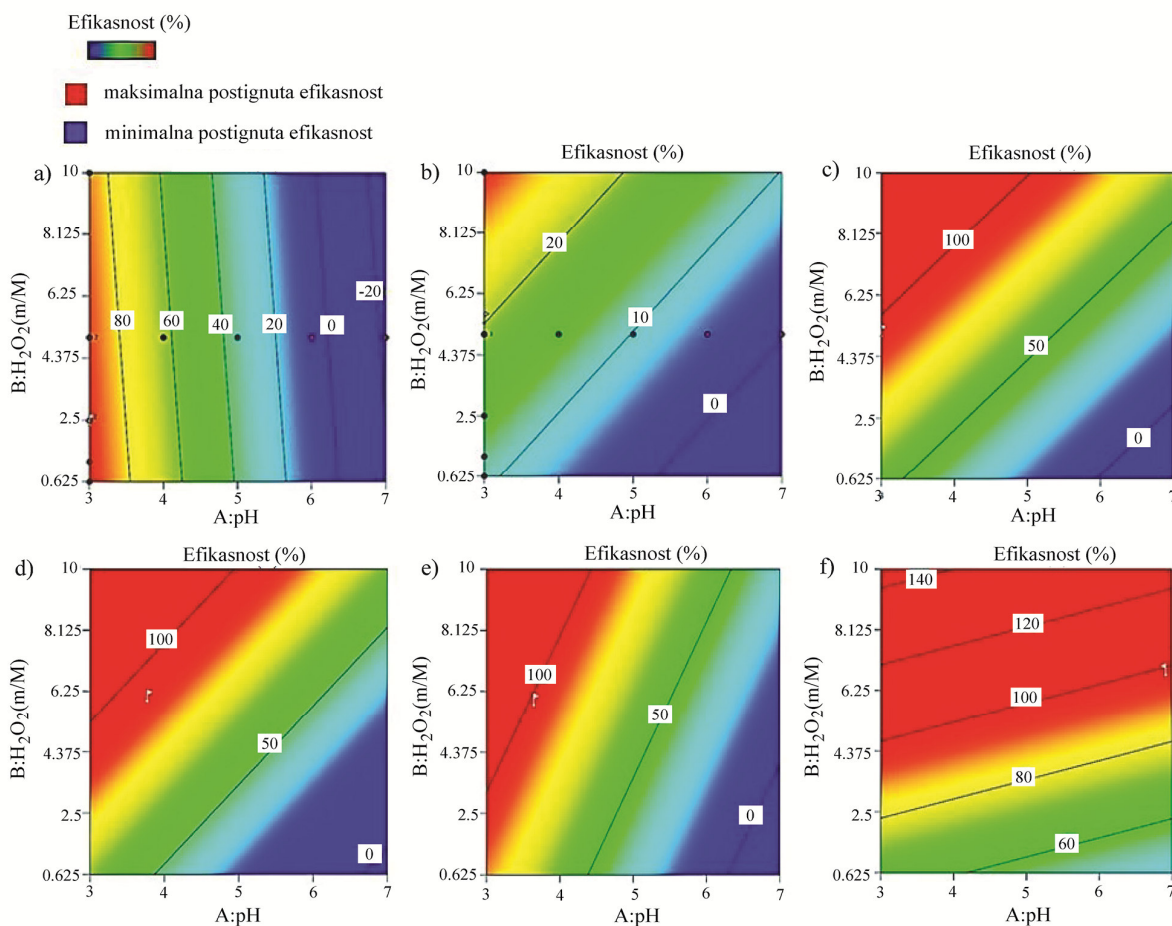
Slika 54. Predviđene i stvarne vrednosti za efikasnost obezbojavanja: a) $AlFeB$ -Fenton proces; b) $CuOFeB$ -Fenton proces; c) $AlFeB$ -foto-Fenton proces (proleće); d) $CuOFeB$ -foto-Fenton proces (proleće); e) $AlFeB$ -foto-Fenton proces (leto); f) $CuOFeB$ -foto-Fenton proces (leto)

Sumirajući sve primenjene kriterijume u cilju dobijanja rešenja koja su optimalna za proces dobijeni su sledeći grafici (slika 55) na kojima je predstavljena maksimalna efikasnost za predloženo rešenje optimalnih uslova reakcije procesa. Vrednost poželjnosti trebalo bi da bude jednaka jedinici ili blizu vrednosti jedinice kako bi predviđanje uslova reakcije bilo što bolje. Međutim, krajnji cilj nije maksimizacija vrednosti poželjnosti nego iznalaženje najoptimalnijeg rešenja za odgovarajući proces. Tako da se grafik maksimalne efikasnosti može generisati za bilo koje rešenje dobijeno numeričkom optimizacijom.

Sa slike 55a,b može se primetiti da se tokom Fenton procesa pri dozi vodonik-peroksida od 2,5 i 5 mM i pH vrednosti 3 postiču efikasnosti obezbojavanja oko 90% i 30% primenom $AlFeB$ i $CuOFeB$ katalizatora, redom. Dobijeni uslovi reakcije za foto-Fenton proces (prolećni period

godine) pri kojima se postizala maksimalna efikasnost obezbojavanja (preko 90%) su bili sledeći: 5mM H_2O_2 pri pH vrednosti 3 i 4 za AlFeB i CuOFeB, redom (slika 55c,d). Eksperimentalnom optimizacijom, tokom letnjeg perioda godine, postignuti su najbolji uslovi reakcije foto-Fenton procesa pri kojim su se postizale efikasnosti obezbojavanja preko 90%, što je takođe potvrđeno i primenom programa Design Expert prema kojem su predviđeni uslovi reakcije bili: koncentracija H_2O_2 5mM pri pH vrednosti 4 i 7 za katalizatore AlFeB i CuOFeB, redom. Stoga, dobijeni grafici (slika 55) pokazuju dobro slaganje sa dobijenim optimalnim uslovima tokom eksperimenta optimizacije procesa za postignute efikasnosti obezbojavanja.

Na osnovu dobijenih vrednosti optimizacije primenom linearnog modela Design Expert programa može se zaključiti da se ovakav softverski program može primenjivati za predviđanje rešenja optimalnih uslova reakcije procesa u daljim istraživanjima.



Slika 55. Predložene vrednosti optimalnih uslova reakcije procesa i efikasnosti obezbojavanja:
 a) AlFeB-Fenton proces; b) CuOFeB-Fenton proces; c) AlFeB-foto-Fenton proces (proleće);
 d) CuOFeB-foto-Fenton proces (proleće); e) AlFeB-foto-Fenton proces (leto);
 f) CuOFeB-foto-Fenton proces (leto)

U tabeli 18 dati su rezultati postignutih i predviđenih vrednosti efikasnosti procesa obezbojavanja. U cilju utvrđivanja predviđenih vrednosti primenjivan je linearni model Design Expert softvera. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se postižu vrlo slične efikasnosti obezbojavanja između postignutih i predviđenih vrednosti, što potvrđuje podobnost ovog softvera kod primene Fenton i foto-Fenton procesa.

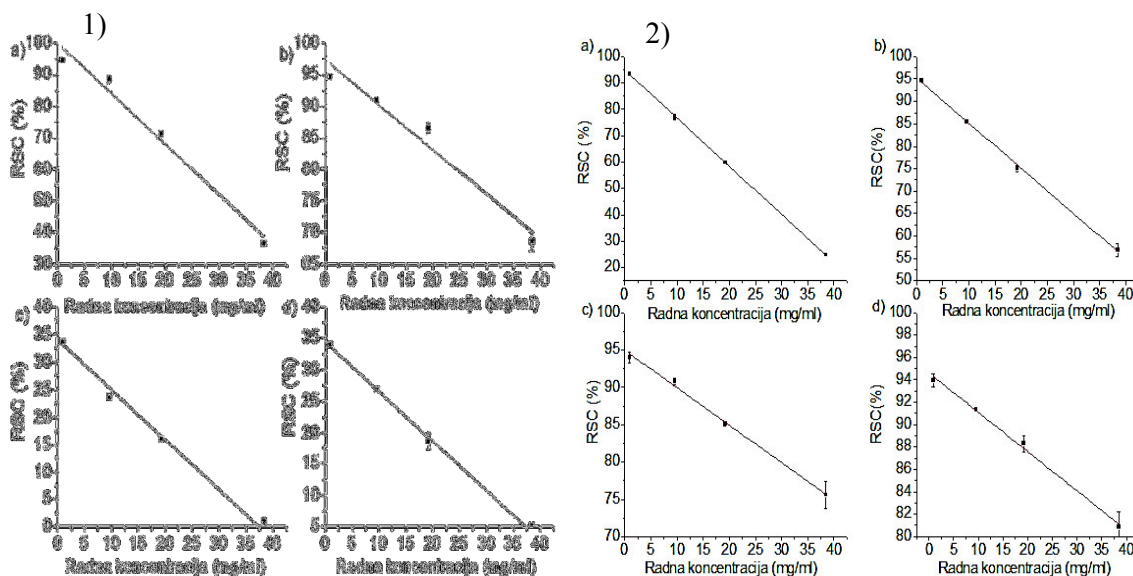
Tabela 18. Poređenje postignute i predviđene efikasnosti obezbojavanja

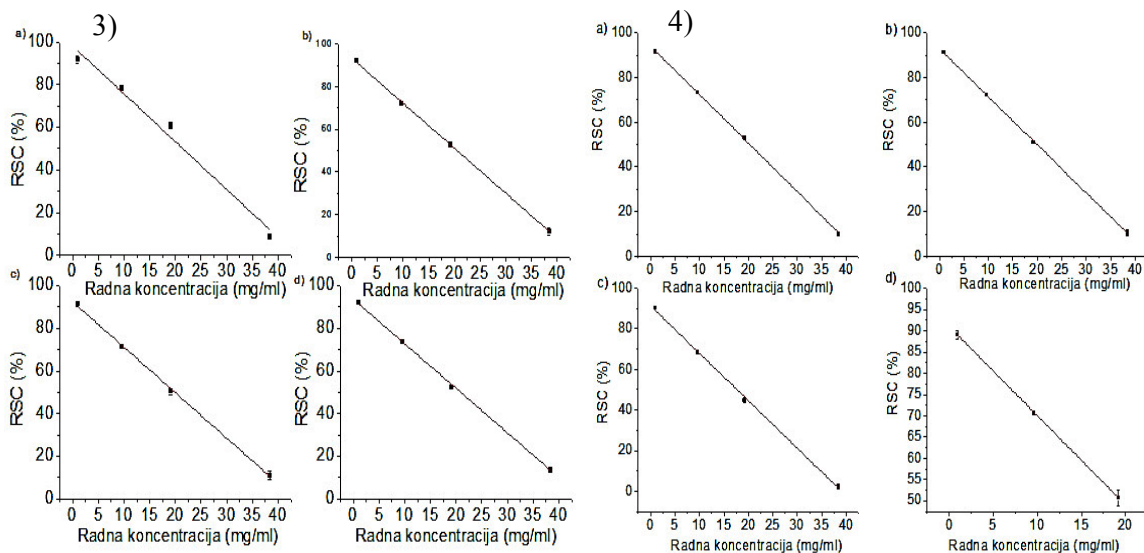
Primenjeni procesi	Efikasnosti postignute u eksperimentalnim uslovima (%)		Predviđene efikasnosti (%)	
	AlFeB	CuOFeB	AlFeB	CuOFeB
Fenton	95,6	17,5	94,4	18,1
Foto-Fenton (proleće)	91,7	90,8	95,1	94,2
Foto-Fenton (leto)	95,9	95,1	98,9	98,8

4.6. Određivanje kapaciteta generisanja hidroksilnih radikala (RSC)

Slika 56 predstavlja određivanje kapaciteta generisanih hidroksilnih radikala primenom Fenton procesa (1a: AlFeB, 70 min; 1b: AlFeB 120min; 1c: CuOFeB 70 min; 1d: CuOFeB 120 min) kao i primenom fotolize vodonik-peroksida i foto-Fenton procesa tokom prolećnog (2a: AlFeB, 70 min; 2b: AlFeB, 120 min; 3a: CuOFeB, 70 min; 3b: CuOFeB, 120 min) i letnjeg (2c: AlFeB, 70 min; 2d: AlFeB, 120 min; 3c: CuOFeB, 70 min; 3d: CuOFeB, 120 min; 4a: H₂O₂ pH=7, 70 min; 4b: H₂O₂ pH=7, 120 min; 4c: H₂O₂ pH=4, 70 min; 4d: H₂O₂ pH=4, 120 min) perioda godine. Na osnovu predhodnih rezultata primećeno je značajno povećanje brzine reakcije Fenton i foto-Fenton procesa, i fotolize H₂O₂ nakon 70 minuta. Kako brzina reakcije raste nakon 70 minuta i dostiže svoj maksimum oko 120 minuta kada se postiže i najveći procenat uklanjanja boje, kapacitet generisanja ·OH radikala određivan je u 70 min i 120 min reakcije.

Sa slike 56 se može zaključiti da su RSC vrednosti najveće za Fenton i foto-Fenton (prolećni period) proces primenom AlFeB katalizatora i tokom letnjeg perioda godine foto-Fenton procesa upotrebom oba katalizatora kao i u procesu fotolize H₂O₂ na pH 7. Visoke vrednosti RSC za ove uslove reakcije su i očekivane s obzirom na veću produkciju hidroksilnih radikala.





Slika 56. Određivanje kapaciteta generisanja hidroksilnih radikla (RSC)

U tabeli 19 su označene postignute RCS vrednosti primenom AlFeB i CuOFeB katalizatora tokom Fenton i foto-Fenton procesa, kao i procesa fotolize H_2O_2 . Najveća produkcija $\cdot OH$ radikla postignuta je upotrebom AlFeB katalizatora, kako je procenat generisanih radikala u 70 min i 120 min reakcije iznosio 36% i 68% tokom Fenton, dok je tokom foto-Fenton procesa iznosio 25% i 57% (proleće) i 76% i 81% (leto), redom. Znatno manji procenat generisanih radikala od 11% se postiže primenom CuOFeB katalizatora, što se može dovesti u koleraciju sa njegovom smanjenom efikasnosti reakcije ukalanjanja boje u odnosu na AlFeB katalizator tokom letnjeg perioda godine foto-Fenton procesa. Takođe, procenat generisanih radikala poredeći CuOFeB katalizator i H_2O_2 , kao jedini oksidant, je veoma sličan, što potvrđuje da je fotoliza vodonik-peroksida uglavnom odgovorna za efikasnost obezbojavanja prilikom upotrebe CuOFeB katalizatora.

Tabela 19. Postignute RSC vrednosti

Proces	RSC (%)	
	70 min	120 min
AlFeB (Fenton)	36	68
AlFeB (foto-Fenton, proleće)	25	57
AlFeB (foto-Fenton, leto)	76	81
CuOFeB (Fenton)	3,8	7,6
CuOFeB (foto-Fenton, proleće)	9	13
CuOFeB (foto-Fenton, leto)	11	14
H_2O_2 , pH 7 (leto)	10	10
H_2O_2 , pH 4 (leto)	12	8

4.7. Određivanje stepena mineralizacije i identifikacija degradacionih produkata sintetičkog rastvora boje RR120

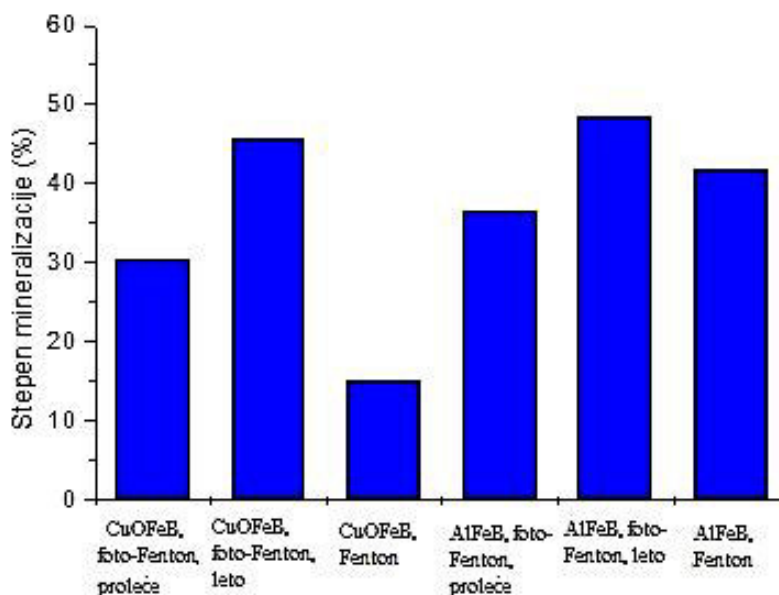
4.7.1. Određivanje stepena mineralizacije RR120

Stepen mineralizacije sintetičkog rastvora boje nakon Fenton i foto-Fenton procesa određen je merenjem sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) pri optimalnim uslovima reakcije obezbojavanja. Tokom Fentonovog procesa do obezbojavanja rastvora dolazi usled destrukcije hromoforne grupe molekula boje (Arslan-Alaton *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2015). Redukcija TOC vrednosti posledica je fragmentacije velikih kompleksnih struktura molekula boje do relativno jednostavnih organskih fragmenata, kao što su karboksilne kiseline, aldehidi, ketoni, alkoholi itd.

Tabela 20. Vrednosti TOC pre i nakon primenjenih Fenton i foto-Fenton procesa

Procesi	TOC mg C/l	
	pre tretmana	nakon tretmana
AlFeB (Fenton)	30	17,4
AlFeB (foto-Fenton, proleće)	30	19,2
AlFeB (foto-Fenton, leto)	30	15,6
CuOFeB (Fenton)	30	25,5
CuOFeB (foto-Fenton, proleće)	30	21
CuOFeB (foto-Fenton, leto)	30	16,2

Rezultati (tabela 20) prikazuju da se tokom letnjeg perioda foto-Fenton procesa primenom oba katalizatora postižu najmanje vrednosti TOC za 100 mg/l sintetičkog rastvora boje u odnosu na ostale procese, shodno tome postiže se i najveći stepen mineralizacije (slika 57).



Slika 57. Stepen mineralizacije nakon primenjenih procesa

Stoga, može se zaključiti da je procenat mineralizacije nakon tretmana viši tokom letnjeg perioda (približno oko 50%) poredeći sa prolećnim periodom (30%) godine tokom foto-Fenton procesa primenom oba katalizatora. Postignut stepen mineralizacije primenom CuOFeB katalizatora tokom Fenton procesa iznosio je svega 15%, dok se u istom procesu primenom AlFeB postiže viši stepen mineralizacije od 42%. Dobra katalitička aktivnost AlFeB katalizatora tokom izlaganja zračenju se može objasniti uticajem fotolize vodonik-peroksida kao i uslovima reakcije na nižim pH vrednostima. Niže vrednosti mineralizacije tokom foto-Fenton (prolećni period) i Fenton procesa se mogu objasniti sporijom redukcijom TOC vrednosti usled formiranja stabilnijih intermedijera koji doprinose težem uklanjanju i višim vrednostima organske materije u reakcionom medijumu. U cilju povećanja stepena mineralizacije moguće je produžiti vreme reakcije. S druge strane, posebnu pažnju treba posvetiti dizajnu solarnog reaktora, odnosno efikasnosti sistema za distribuciju svetlosti jer uklanjanje organskog ugljenika linearno zavisi od akumulirane svetlosne energije. Stoga, ukoliko je fluks fotona u sistemu veći i sam kapacitet procesa je proporcionalno veći (*Will et al., 2004*).

Za oba procesa i oba perioda godine, tokom kojih je rađen eksperiment, reakcija se odvijala 390 minuta, pri optimalnim uslovima. Tokom procesa degradacije boje menjala se boja rastvora (slika 58) usled formiranja različitih intermedijernih jedinjenja.



Slika 58. Promena boje rastvora nakon primenjenih procesa degradacije

4.7.2. Degradacioni produkti

Dobro je poznato da se intermedijeri mogu formirati tokom oksidacije azo boje i neki od njih mogu imati duži životni vek i biti toksičniji od početnog jedinjenja. Stoga je neophodno da se razume mehanizam mineralizacije azo boje RR120 u cilju procenjivanja stepena degradacije i osobina nastalih intermedijera.

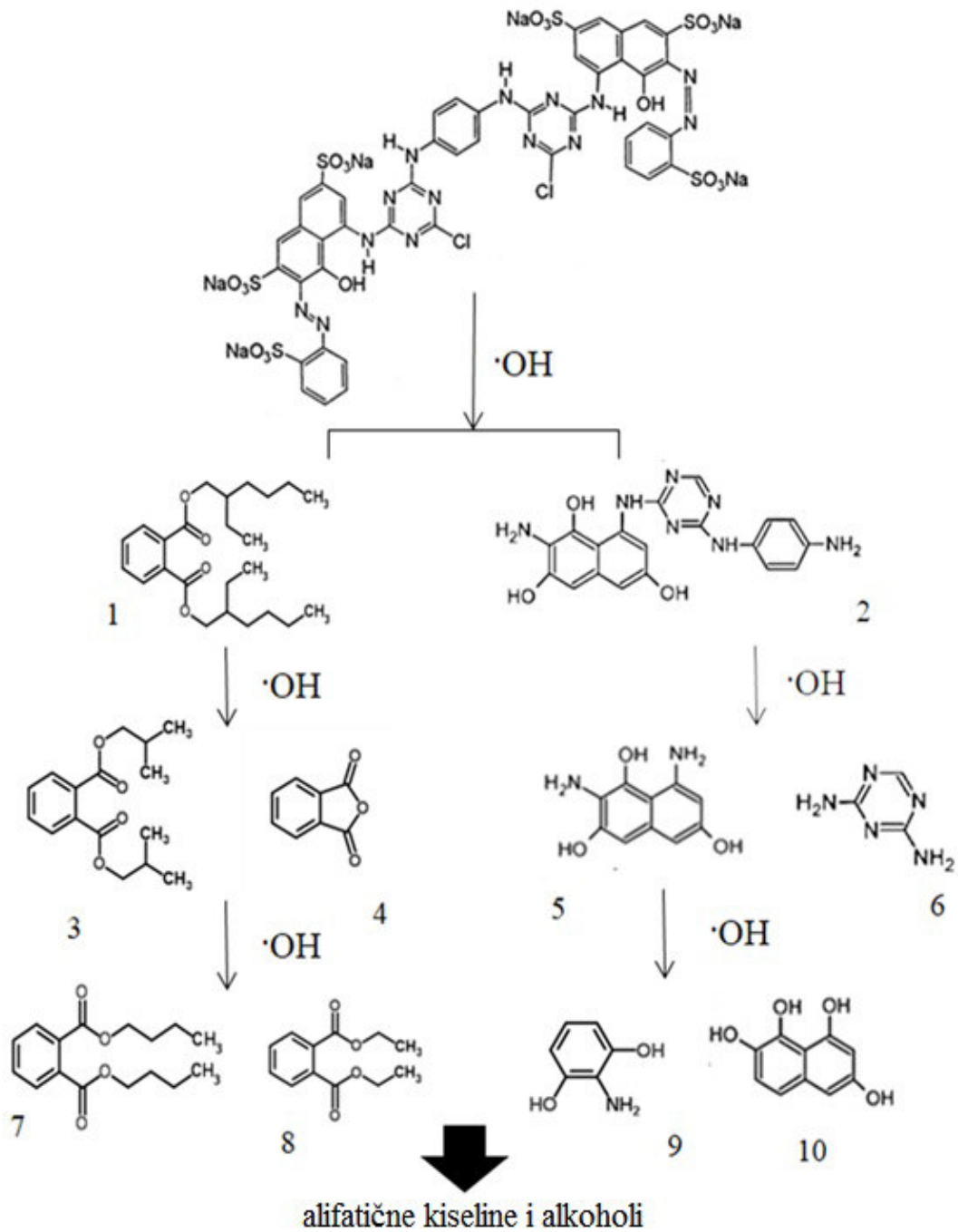
Metodom gasne hromatografije sa masenom spektrometrijom izvršena je kvalitativna analiza uzoraka kako bi se indentifikovali intermedijerni produkti tokom oksidacionog procesa RR120 nakon 390 minuta reakcije. Iz tabele 21 se može primetiti da su detektovani dugi lanci ugljovodonika, alkoholi, karboksilne kiseline, itd. Rezultati takođe potvrđuju da je degradacija molekula boje išla u pravcu formiranja aromatičnih i alifatičnih intermedijera, kao i produkata nastalih otvaranjem aromatičnih prstenova vodeći ka mineralizaciji i formiranju finalanih produkata ugljen-dioksida, vode i neorganskih soli. Predloženi mehanizam degradacije boje prikazan je slikom 59. Dobijeno je deset dominantnih pikova sa deset intermedijera koja su identifikovana kao ftalati, estri, amini i alkoholi koji će se na dalje degradirati do alifatičnih kiselina.

Tabela 21. Produkti oksidacionog procesa nakon 390 minuta vremena reakcije (kvalitativna GC/MS analiza)

Retenciono vreme	Naziv jedinjenja	CuOFeB (Fenton)	CuOFeB (foto-Fenton, proleće)	CuOFeB (foto-Fenton, leto)	AlFeB (Fenton)	AlFeB (foto-Fenton, proleće)	AlFeB (foto-Fenton, leto)
4,198	2-etil-1-heksanol	x	x	x		x	x
5,264	Benzojeva kiselina	x	x			x	
6,153	Nonanska kiselina	x	x			x	
6,448	Salicilna kiselina		x			x	
6,770	Ftalni anhidrid	*4	x	x	x	x	x
7,135	n-Dekanska kiselina	x	x	x	x	x	x
7,760	Ciklododekanol			x			x
8,052	Pentanska kiselina			x			x
8,626	1-Dodekanol	x	x	x	x		
8,636	1-Undekanol	x		x	x		x
9,123	2,4-bis(1,1-dimetiletil)-Fenol	x	x	x	x	x	x
9,981	Dodekanska kiselina	x	x	x	x	x	x
10,580	Dietil ftalat	8	x	x	x		x
11,533	Benzofenon				x		
12,940	Naftalen-1,2,6,8-tetrol	10	x	x		x	x
13,830	1,3,5-triazine-2,4-diamine	6	x	x		x	x
14,402	Tetradekanska kiselina	x	x	x		x	x
15,980	2-aminobenzen-1,3-diol	9	x	x		x	x
16,996	1,2-Benzenedikarboksilna kiselina, bis(2-metillpropil) estar	3	x	x	x	x	x
17,656	1-Heksadekanol	x		x	x		x
19,638	Dibutil ftalat	7	x	x	x	x	x
19,994	n-Heksadekanska kiselina	x	x	x	x	x	x
22,790	2-[(2-hidroksifenil) diazenil]-8-(1,3,5-triazin-2-ylamino)naftalen-1,3,6-triol	2	x	x		x	x
23,334	1-Oktadekanol	x		x			x
24,690	2,8-diaminonaftalen-1,3,6-triol	5	x	x		x	x
24,993	Oktadekanska acid	x	x	x		x	
28,600	Bis(2-etillheksil) estar heksadekanske kiseline	x	x	x	x	x	x
30,387	Bis(2-etillheksil) ftalat	1	x	x	x	x	x

*Jedinjenja koja su označene brojevima se mogu pronaći u šemi predloženog mehanizma mineralizacije RR120.

Naime u strukturi RR120 nalazi se šest sulfonskih, četiri amino, dve triazin i dve azo grupe. Azo grupa je vezana za dve aromatične grupe. Pretpostavlja se da je degradacioni proces započet raskidanjem dvostruke veze -N=N- grupe, usled oksidativnog napada hidroksilnih radikala, nakon čega se azo grupa transformiše do amino grupe vodeći ka formiranju (2) 2-[(2-hidroksifenil) diazenil]-8-(1,3,5-triazin-2-ylamino) naftalen-1,3,6-triola, čiji se degradacioni produkti ((5) 2,8-diaminonaftalen-1,3,6-triol i (6) 1,3,5-triazine-2,4-diamine) dalje oksiduju vodeći do raskidanja naftalenskog prstena, i time generišući jedinjenja koja dalje podležu oksidacionim procesima, deaminaciji formirajući (9) 2-aminobenzen-1,3-diol i (10) naftalen-1,2,6,8-tetrol. Sa druge strane može doći do direktnog raskidanja azo veze koje je dalje praćeno otvaranjem prstena i nastajanjem (1) bis (2-etillheksil) ftalata, čiji degradacioni produkti ((3) 1,2-benzenedikarboksilna kiselina, bis (2-metillpropil) estar i (4) ftalni anhidrid) takođe podležu reakcijama oksidacije u kojima nastaju (7) dibutil ftalat i (8) dietil ftalat. Proces degradacije dalje ide u pravcu otvaranja prstena i formiranja alifatičnih kiselina i alkohola (teradekanska kiselina, dodekanska kiselina, n-dekanska kiselina, n-heksadekanska kiselina, 2-etil-1-heksanol, 1-dodekanol...) (Devi et al., 2009; Thomas et al., 2014, 2017).



(tetradekanska kiselina, dodekanska kiselina, n-dekanska kiselina, n-heksadekanska kiselina, 2-etil-1-heksanol, 1-dodekanol...)

Slika 59. Predloženi mehanizam degradacije RR120

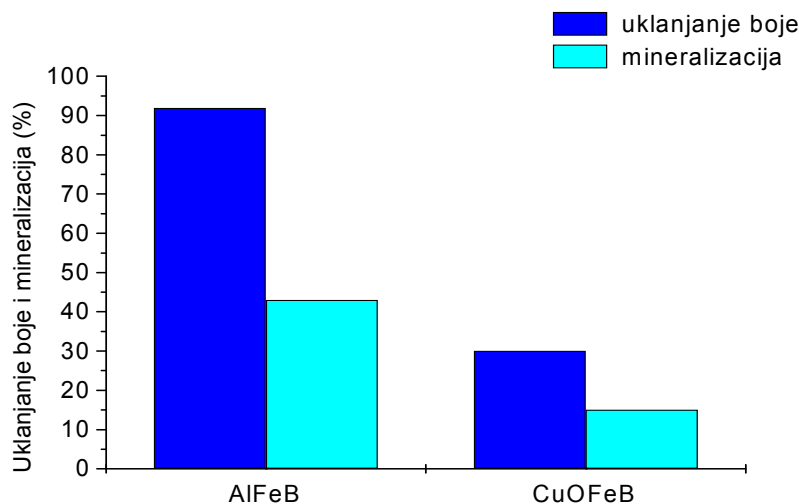
4.8. Primena foto-Fenton procesa na realnom efluentu

Kako je foto-Fenton proces pokazao dobru efikasnost tokom procesa obezbojavanja sintetičkog rastvora RR120 tokom letnjeg perioda godine, proučavana je njegova primena u procesima mineralizacije i obezbojavanja na realnom efluentu (RE) pri optimalnim uslovima reakcije definisanim za sintetički vodeni rastvor boje. Karakterizacija realnog efluenta je prikazana u tabeli 22.

Tabela 22. Karakterizacija RE

Sastav	Jedinica	Vrednost
pH		7,27
Provodljivost	$\mu\text{S}/\text{cm}$ (27,5 °C)	1394
HPK	mgO_2/l	531
BPK	mgO_2/l	133
Organski azot	mgN/l	3,74
Nitrati	mgN/l	0,13
Ukupan fosfor	mgP/l	1,05
Alkalitet	mval/l	38,20
Deterdženti	mg/l	0,48
Masti i ulja	mg/l	30

Slika 60 predstavlja stepen mineralizacije i degradacije boje tokom foto-Fenton procesa primenjenog na RE prilikom upotrebe oba katalizatora. Primećuje se da se primenom AlFeB katalizatora postiže veći stepen uklanjanja boje kao i veći stepen mineralizacije (91,89% i 43%) u odnosu na CuOFeB katalizator (30,1% i 15%). Stoga, iz ove analize, može se zaključiti da CuOFeB nije ispoljio dovoljnu katalitičku aktivnost u obezbojavanju i mineralizaciji RE.



Slika 60. Rezultati ispitivanja efikasnosti foto-Fenton procesa pri optimalnim uslovima na realnom efluentu

Važno je napomenuti da je stepen mineralizacije RE manji u odnosu na sintetički rastvor RR120, usled prisustva različitih neorganskih soli koje negativno utiču na proces obezbojavanja. Joni koji se najčešće nalaze u otpadnim vodama (sulfati, hloridi, nitrati, fosfati, karbonati, bikarbonati) imaju negativan efekat na efikasnost foto-Fenton procesa. Takođe, degradacijom molekula boje može doći do oslobađanja jona koji se nalaze u sastavu njenih funkcionalnih grupa (šest sulfonskih, četiri amino, dve triazin i dve azo grupe). Usled visokog oksidacionog potencijala hidroksilnih radikala moguća je njihova reakcija sa prisutnim jonima u rastvoru, što dovodi do efekta „hvatanja“ radikala. Stoga, smanjena efikasnost se može javiti usled reakcije anjona sa hidroksilnim radikalima i formiranju anjonskih radikala koji su manje reaktivni od hidroksilnih radikala (Mirzaei et al., 2017).

Vrednosti izluženog gvožđa su iznosile manje od 0,25 mg/l.

U tabeli 23 predstavljeni su rezultati analize degradacionih produkata nakon foto-Fenton procesa. Poredeći oba katalizatora, može se zaključiti da tokom procesa obezbojavanja primenom AlFeB katalizatora dolazi do produkovanja manjeg broja degradacionih jedinjenja, uglavnom alifatičnih kiselina i alkohola, što govori u prilog bolje katalitičke aktivnosti AlFeB katalizatora kao i postignutog većeg stepena mineralizacije. Tokom primene CuOFeB katalizatora nastaje veći broj složenijih degradacionih produkata nakon reakcije obezbojavanja.

Tabela 23. Produkti oksidacionog procesa nakon 390 minuta vremena reakcije (kvalitativna GC/MS analiza)

Retenciono vreme	Naziv jedinjenja	CuOFeB (foto-Fenton, leto)	AlFeB (foto-Fenton, leto)
3,671	Fenol		x
4,198	2-etil-1-heksanol	x	x
4,284	Benzil alkohol	x	
4,396	Propil benzen		
5,264	Benzojeva kiselina	x	x
6,057	Benzenacetatna kiselina	x	
6,153	Nonanska kiselina	x	
6,448	Salicilna kiselina	x	x
6,770	Ftalni anhidrid	x	x
7,135	n-Dekanska kiselina	x	x
7,630	Benzenacetat amid	x	
7,630	Toluen	x	
7,695	2-hloro acetofenon	x	
8,626	1-Dodekanol	x	x
8,636	1-Undekanol		x
8,829	p-terc-butil-benzoeva kiselina	x	
9,123	2,4-bis(1,1-dimetiletil)-Fenol	x	
9,981	Dodekanska kiselina	x	x
13,830	1,3,5-triazin-2,4-diamin	x	x
14,402	Tetradekanska kiselina	x	x
15,980	2-aminobenzen-1,3-diol	x	x
16,996	1,2-Benzenedikarboksilna kiselina, bis(2-metilpropil) estar		x
18,798	1-Tetradekanol	x	
19,638	Dibutil ftalat	x	x
19,994	n-Heksadekanska kiselina	x	x
24,690	2,8-dia-minonaftalen-1,3,6-triol	x	x
24,993	Oktadekanska kiselina	x	x
28,600	Bis(2-etillheksil) estar heksadekanske kiseline	x	x
30,387	Bis(2-etillheksil) ftalat	x	x

Nedostatak Fenton metode, posebno ukoliko je cilj totalna mineralizacija organskih polutanata, jeste prisustvo karboksilnih kiselina, jer karboksilni intermedijeri ne mogu biti dalje razloženi. Naime, karboksilne i dikarboksilne kiseline mogu da formiraju stabilne komplekse gvožđa koji inhibiraju reakciju sa peroksidom (*Kavitha and Palanivelu, 2004*), što dovodi do zastoja reakcije pre potpune mineralizacije. Međutim, karboksilne kiseline nisu negativno uticale na proces obezbojavanja, s obzirom da je postignut visok stepen mineralizacije sintetičkog rastvora boje i realnog efluenta primenom AlFeB katalizatora, dok je CuOFeB katalizator pokazao slabiju katalitičku aktivnost kod realnog efluenta. Takođe, na osnovu produkata oksidacionog procesa sintetičkog rastvora boje i realnog efluenta, nakon 390 minuta vremena reakcije, može se zaključiti da se mehanizam oksidacije molekula boje odvijao prema istom mehanizmu, s obzirom da su nakon procesa obezbojavanja detektovana ista jedinjenja. Stoga, manji stepen mineralizacije i efikasnot obezbojavanja primenom CuOFeB se može objasniti uticajem matriksa realnog efluenta, što potvrđuje činjenicu da su hidroksilni radikali reagovali sa prisutnim jonima u matriksu.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu primenjeni su i upoređeni Fenton i foto-Fenton procesi obezbojavanja primenom ferrioksalata i Al₂Fe-bentonit katalizatora.

Istraživanje je izvršeno u dve faze. Prva faza imala je za cilj sintezu materijala primenom različitih metoda pripreme i konstrukciju solarnog paraboličnog reaktora, koji će se koristiti u Fenton i foto-Fenton procesima degradacije boje Reactive Red 120. U tu svrhu ispitivan je uticaj uslova impregnacije i pilarenja Na-bentonita, u cilju dobijanja materijala čijom primenom kao katalizatora se postižu zadovoljavajuće performanse Fenton i foto-Fenton procesa. Na osnovu postignute efikasnosti obezbojavanja, $\approx 90\%$ i stabilnosti katalizatora, proces pripreme katalizatora pilarenjem se pokazao boljim u odnosu na impregnaciju Na-bentonita gvožđem. Uslovi pripreme su odnos Fe/glina 1,25 mmolFe/g i temperatura kalcinacije 350°C. Takođe, vršeno je i ispitivanje pilarenja Na-bentonita bakrom i inkorporiranje prekursora katalizatora (Fe/oksalata) i utvrđivanje odgovarajuće koncentracije pilara (Cu) kao i odnos prekursora katalizatora. Rezultati ispitivanja pokazuju da se pri najmanjoj koncentraciji bakra od 0,03 mol/dm³ i odnosu Fe/oksalat = 1:0,83 javlja najmanje izluživanje metala bakra i gvožđa i postižu visoke efikasnosti obezbojavanja pri neutralnoj pH vrednosti.

Druga faza istraživanja podrazumevala je karakterizaciju novosintetisanih materijala i optimizaciju procesa fotokatalize primenom Fenton i foto-Fenton procesa u cilju poređenja katalitičkih aktivnosti oba katalizatora CuOFeB i AlFeB i postignutih efikasnosti obezbojavanja RR120 tokom procesa.

Na osnovu BET analize može se zaključiti da je izvršena uspešna interkalacija Cu i Al kao pilara koja omogućava povećanje interlaminarnog prostora između slojeva, što je dovelo do povećanja površine CuOFeB i AlFeB i poroznosti u slojevitim gline. Specifična površina AlFeB iznosila je 155,83 m²/g, dok je kod CuOFeB bila manja i iznosila 107,89 m²/g, što ukazuje na to da uvođenje aluminijuma ima veći potencijal da povećava poroznost i površinu materijala u odnosu na Cu. Takođe, AlFeB ima više mikropora u odnosu na CuOFeB, što se može objasniti velikim dimenzijama Keggin-Al₁₃ jona kao i pojavom blokade mikropora pri primeni bakra kao pilara usled formiranja faza prelaznih metala, što dovodi do smanjenja zapremine mikropora. SEM analiza pokazuje da je katalizator AlFeB porozniji u odnosu na CuOFeB. Takođe, povećanje dimenzija čestica je jasno vidljivo usled njegove tendencije da gradi krupnije agregate. Visok sadržaj Al, Fe i Cu u AlFeB i CuOFeB katalizatorima ukazuje na dobru inkorporaciju metalnih čestica u strukturu pilarene gline.

Nakon izvršene optimizacije izvedeni su optimalni uslovi Fenton procesa korišćenjem oba tipa katalizatora u periodima niskog i visokog intenziteta zračenja, sa aspekta postizanja visoke efikasnosti obezbojavanja i najmanjeg izluživanja gvožđa. Može se zaključiti da je Fenton proces najefikasniji na pH vrednosti 3 prilikom upotrebe oba katalizatora. AlFeB je pokazao veću reaktivnost čak i pri manje upotrebljenim dozama od 0,05 g u odnosu na CuOFeB (0,2 g), kao i mogućnost manje upotrebe vodonik-peroksida od 2,5 mM, za postizanje visoke efikasnosti obezbojavanja. Viši intenzitet sunčevog zračenja omogućava odvijanje reakcije obezbojavanja pri višim pH vrednostima primenom oba katalizatora tokom foto-Fenton procesa. Ovo je posebno izraženo kod CuOFeB tokom letnjeg perioda (pH 7), čak i pri nižim dozama katalizatora. Suprotno ovim rezultatima, pri istim reakcionim uslovima, potrebna je veća količina AlFeB katalizatora (0,1 g) i niža pH vrednost reakcije, a efikasnost procesa značajno zavisi od početne koncentracije H₂O₂. Zbog toga su dalja istraživanja bila fokusirana na uticaj fotolize H₂O₂ na efikasnost i kinetiku reakcije obezbojavanja.

Važno je napomenuti da je tokom heterogenog foto-Fenton procesa udeo homogenog Fenton procesa bio neznatan (< 8%), u odnosu na heterogeni Fenton proces u kojem je homogeni Fenton proces imao udeo u procesu obezbojavanja (oko 20%). Primena solarnog zračenja bez udela katalizatora ili oksidansa u reakciji nije imala uticaj na proces obezbojavanja sintetičkog rastvora RR120. Takođe, rađeni su i eksperimenti u cilju određivanja udela adsorpcije boje na površini

katalizatora. Procenat uklanjanja boje je iznosio < 3%, što govori u prilog tome da proces adsorpcije nije dodatno doprineo uklanjanju RR 120. Takođe, praćena je promena temperature vazduha 11-25°C i 27-38°C za prolećni i letnji period godine, redom. Temperatura nije imala uticaj na odvijanje foto-Fenton reakcije.

Kako je tokom eksperimenta primećeno da fotoliza vodonik-peroksida ima značajan uticaj na proces obezbojavanja u prvoj seriji eksperimenata ispitivana je kinetika procesa fotolize H₂O₂ u reakcionim uslovima sa solarnim zračenjem tokom prolećnog i letnjeg perioda godine. Povećanje pH vrednosti u oba perioda dovelo je do veće efikasnosti primenjenih procesa za 10%, ali je uticaj zračenja na fotolizu H₂O₂, a samim tim i na proces obezbojavanja u letnjem periodu, značajniji. Naime, procenat uklonjene boje (letnji period) posle 390 minuta reakcije bio je 69,8 i 80,8% (pH 4 i 7). Tokom prolećnog perioda, maksimalna efikasnost iznosila je samo 11 i 21,8% pri istim pH vrednostima, što se smatra rezultatom nedovoljne dekompozicije H₂O₂ i smanjenog generisanja reaktivnih •OH radikala. Sa druge strane vodonok-peroksid u uslovima reakcije bez zračenja nije pokazao efikasnost u degradaciji boje, usled odsustva hidroksilnih radikala. Pretpostavlja se i da vrsta reaktora u kojem su izvedeni eksperimenti daje značajan doprinos uspešnoj upotrebi solarnog zračenja tokom letnjeg perioda godine. Takođe, povećanje pH vrednosti uzrokuje značajno povećanje brzine fotolize vodonik-peroksida, što dodatno objašnjava pojavu visoke efikasnosti obezbojavanja primenom samo vodonik-peroksida kao oksidanta na višim pH vrednostima.

Rezultati dobijeni primenom foto-Fenton procesa su pokazali da primenjeni katalizatori nisu imali uticaja na početnu brzinu reakcije. Dalje, tokom reakcije, primećeno je značajno povećanje brzine reakcije sa AlFeB katalizatorom. Na 120 min, tokom oba perioda godine, postignuta efikasnost obezbojavanja bila je preko 90%, što je značajno veća brzina reakcije u odnosu na proces u kojem je primenjen CuOFeB. U prilog ovom razmatranju govore rezultati strukturne analize katalizatora koji su potvrdili veću specifičnu površinu kao i veći sadržaj inkorporiranog gvožđa u AlFeB katalizatoru. Najveći udeo u procesu obezbojavanja pri upotrebi CuOFeB katalizatora ima fotoliza vodonik-peroksida (80%). Sa druge strane primena CuOFeB obezbeđuje neophodnih 20% potrebnih za potpuno uklanjanje boje uz minimalne količine upotrebljenog katalizatora kao i niske koncentracije oksalata i bakra, što je značajno sa aspekta izluživanja metala.

Kada se posmatra Fenton proces, sa vremenom reakcije dolazi do povećanja efikasnosti obezbojavanja primenom oba katalizatora, što je posebno izraženo kod AlFeB, koji na 120 min dostiže efikasnost obezbojavanja preko 95%, dok CuOFeB postiže svega 12,5%, da bi na kraju reakcionog vremena njegova maksimalna postignuta efikasnost iznosila 17,52%. Primenom katalizatora AlFeB u Fenton procesu postiže se čak 70% obezbojavanja u prvih 30 min od početka reakcije što ga, posmatrajući sa aspekta brzine odigravanja procesa, čini superiornijim u odnosu na katalizator CuOFeB.

Poredeći kinetiku degradacije RR120 tokom Fenton i foto-Fenton procesa sličan trend ukalanjanja boje se može primetiti kod AlFeB katalizatora koji na 120 min postiže visoke efikasnosti. Fenton proces je pokazao dobre performense zahvaljujući niskoj pH vrednosti kao i dinamičkim uslovima reakcije procesa. Međutim, cilj eksperimenta nije bio isključivo određivanje optimalnih uslova Fenton procesa, već postizanje što veće efikasnosti uklanjanja boje uz što manji utrošak hemikalija i održavanje stabilnosti katalizatora.

Testovi izluživanja gvožđa iz CuOFeB i AlFeB katalizatora tokom reakcije obezbojavanja ukazali su na visok stepen izluživanja gvožđa pri inicijalnoj brzini reakcije upotrebom fotoaktivnog CuOFeB katalizatora tokom prolećnog perioda što, pretpostavlja se, negativno utiče na efikasnost datog katalizatora u ovom procesu. Indikativno je, sa druge strane, da tokom vremena odvijanja ostalih procesa, usled povećane reaktivnosti, dolazi do većeg izluživanja gvožđa. Međutim, sve vrednosti izluženog gvožđa tokom foto-Fenton procesa su iznosile manje od 0,25 mg/l, stoga su oba katalizatora pokazala dobru stabilnost. Koncentracije izluženog gvožđa primenom oba katalizatora tokom Fenton procesa znatno su veće u odnosu na foto-Fenton proces, što je posebno izraženo primenom AlFeB katalizatora gde je detektovana koncentracija iznosila 1,85 mg/l u reakcionom rastvoru na kraju primenjenog procesa.

Design Expert software primenjen je u cilju predviđanja optimalnih uslova reakcije procesa i poređenja sa dobijenim optimalnim uslovima tokom eksperimeta radi utvrđivanja značaja primene ovakve vrste programa u daljim istraživanjima. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se postižu vrlo slične efikasnosti obezbojavanja između postignutih i predviđenih vrednosti, što potvrđuje podobnost primene ovog softvera za optimizaciju Fenton i foto-Fenton procesa.

Na osnovu rezultata određivanja kapaciteta generisanja hidroksilnih radikala (RSC) može se zaključiti da su postignute visoke RSC vrednosti tokom Fenton i foto-Fenton (prolećni period) procesa primenom AlFeB katalizatora i tokom letnjeg perioda godine foto-Fenton procesa upotrebom oba katalizatora kao i u procesu fotolize H_2O_2 na pH 7. Visoke vrednosti RSC za ove uslove reakcije su i očekivane s obzirom na veću produkciju hidroksilnih radikala.

Rezultati procesa mineralizacije pokazali su da se tokom letnjeg perioda izvođenja foto-Fenton procesa, primenom oba katalizatora, postiže veći stepen mineralizacije (izražen preko sadržaja ukupnog organskog ugljenika) u odnosu na ostale procese. Procenat mineralizacije pri višem intenzitetu zračenja iznosi približno 50%, dok se pri nižem intenzitetu zračenja postiže maksimalnih 30% degradacije boje. Primenom Fenton procesa zabeležen je niži procenat mineralizacije. Primenom CuOFeB katalizatora iznosio je svega 15%, dok se u istom procesu primenom AlFeB postiže mineralizacija od 42%.

Metodom gasne hromatografije sa masenom spektrometrijom izvršena je kvalitativna analiza uzoraka kako bi se identifikovali produkti oksidacionog procesa RR120 nakon 390 minuta od početka reakcije. Detektovani su dugi lanci ugljovodonika, alkoholi, karboksilne kiseline, itd. Rezultati takođe potvrđuju da je degradacija molekula boje išla u pravcu formiranja aromatičnih i alifatičnih intermedijera, kao i produkata nastalih otvaranjem aromatičnih prstenova vodeći ka mineralizaciji i formiranju finalanih produkata ugljen-dioksida, vode i neorganskih soli.

Kako je foto-Fenton proces pokazao dobru efikasnost tokom procesa obezbojavanja sintetičkog rastvora RR120 tokom letnjeg perioda godine, proučavana je njegova primena u procesima mineralizacije i obezbojavanja realnog efluenta (RE) pri optimalnim uslovima reakcije definisanim za sintetički vodeni rastvor boje. Naime, primenom AlFeB katalizatora postiže se veći stepen uklanjanja boje kao i veći stepen mineralizacije (91,89% i 43%) u odnosu na CuOFeB katalizator (30,1% i 15%). Stoga, iz ove analize, može se zaključiti da CuOFeB nije ispoljio dovoljnu katalitičku aktivnost u obezbojavanju i mineralizaciji RE. Vrednosti izluženog gvožđa su iznosile manje od 0,25 mg/l. Takođe, analizom degradacionih produkata RE nakon foto-Fenton procesa, poredeći oba katalizatora, može se zaključiti da tokom procesa obezbojavanja primenom AlFeB katalizatora dolazi do produkovanja manjeg broja degradacionih jedinjenja, uglavnom alifatičnih kiselina i alkohola, što govori u prilog bolje katalitičke aktivnosti AlFeB katalizatora kao i postignutog većeg stepena mineralizacije. Sa druge strane tokom primene CuOFeB katalizatora nastaje veći broj složenijih degradacionih produkata nakon završene reakcije obezbojavanja.

Činjenica da se u pripremi katalizatora koristio bentonit kao prirodan, široko rasprostranjen i jeftin materijal i solarno zračenje kao obnovljiv i alternativni izvor fotona, gore navedene rezultate bi trebalo uzeti u obzir prilikom analize troškova efikasnosti primenjenog procesa. Takođe, primena unapređenih procesa oksidacije se razmatra kao predlog za najbolju dostupnu tehniku kada je u pitanju tretman otpadne vode tekstilne industrije, dok se kao dodatne nove tehnike uzimaju u obzir foto-oksidacije i ispitivanje mogućnosti njihove primene u prečišćavanju otpadne vode u tercijarnom tretmanu na poluindustrijskim sistemima.

6. LITERATURA

1. Abrahart, E.N. (1977) *Dyes and their Intermediates*. 2nd ed. New York: Chemical Publishing.
2. Achma, R.B., Ghorbel, A., Dafinov, A., Medina, F. (2008) Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol. *Applied Catalysis A-General* 349, 20-28.
3. Aguiar, J.E., Cecilia, J.A., Tavares, P.A.S., Azevedo, D.C.S., Rodríguez Castellón, E., Lucena, S.M.P., Silva Junior, I.J. (2017) Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures. *Applied Clay Science* 135, 35–44.
4. Akcay, M. (2004) The catalytic acylation of alcohols with acetic acid by using Lewis acid character pillared clays. *Applied Catalysis A: General* 269, 157–160.
5. Alalm, M.G., Tawfik, A., Ookawara, S. (2015) Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: kinetics and costs estimation. *Journal of Environmental Chemistry and Engineering* 3, 46-51.
6. Aleksić, M., Kušić, H., Koprivanac, N., Leszczynska, D., Božić A.L. (2010) Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - the application of zeolite assisted AOPs. *Desalination* 257, 22-29.
7. Antonijević, M.M., Dimitrijević, M., Janković, Z. (1997) Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 46, 71-83.
8. Armstrong, A.N. (2006) *Pharmaceutical Experimental Design and Interpretation*, 2nd ed. Taylor and Francis Group.
9. Arzate-Salgado, S.Y., Morales-Pérez, A.A., Solís-López, M., Ramírez-Zamora R.M. (2016) Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: Diclofenac. *Catalysis Today* 266, 126-135.
10. Arslan-Alaton, I., Gursoy, B.H., Schmidt, J.E. (2008) Advanced oxidation of acid and reactive dyes: efekat of Fenton treatment or aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes Pigments* 78, 117–130.
11. Asghar, A., Abdul Raman, A.A., Ashri Wan Daud, W.M. (2014) A Comparison of Central Composite Design and Taguchi Method for Optimizing Fenton Process. *The Scientific World Journal* Volume 2014, Article ID 869120, 14 pages
12. Asghar, A., Raman, A.A.A., Daud W.M.A.W. (2015) Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production* 87, 826-838
13. Ayodele, O.B., Lim, J.K., Hameed, B.H. (2012a) Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: Optimization and kinetic modeling. *Applied Catalysis A: General* 413–414, 301–309.
14. Ayodele, O.B., Lim, J.K., Hameed, B.H. (2012b) Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis A: General* 413–414, 301–309.
15. Ayodele, O.B., Hameed, B.H. (2013a) Synthesis of copper pillared bentonite ferrioxalate catalyst for degradation of 4-nitrophenol in visible light assisted Fenton process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19, 966–974.
16. Ayodele, O.B., Hameed, B.H. (2013b) Development of kaolinite supported ferric oxalate heterogeneous catalyst for degradation of 4-nitrophenol in photo-Fenton process. *Applied Clay Science* 84, 171–181.
17. Azami, M., Bahram, M., Nouri, S., Naseri, A. (2012) Central composite design for the optimization of removal of the azo dye, methyl orange, from wastewater using Fenton reaction. *Journal of Serbian Chemical Society* 77, 235-246.

18. Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 557–572.
19. Bacardit, J., Oller, I., Maldonado, M.I., Chamarro, E., Malato, S., Esplugas, S. (2007) Simple models for the control of Photo-Fenton by monitoring H_2O_2 . *Journal of Advanced Oxidation Technology* 10, 219-228.
20. Badawy, M.I., Ghaly, M.Y., Gad-Allah, T.A. (2006) Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, 194, 166-175.
21. Bae, S., Kim, D., Lee W. (2013) Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B Environmental* 134–135, 93-102.
22. Balmer, M.E., Sulzberger, B. (1999) Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate. *Environmental Science and Technology* 33, 2418–2424.
23. Balci, S., Gokcay, E. (2009) Pore structure and surface acidity evaluation of Fe-PILCs. *Turkish Journal of Chemistry* 33, 843-856.
24. Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. (1996) Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresources Technology* 58, 217-227.
25. Barbanti, D., D'Orazio, M., Versari, A. (1997) Study on some sorption properties of bentonites for their potential use in food technology. *Journal of Food Engineering* 33, 193-206.
26. Barrault, J., Abdellaoui, M., Bouchoule, C., Majesté, A., Tatibouët, J.M., Louloudi, A., Papayannakos, N., Gangas, N.H. (2000) Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 27, L225–L230.
27. Basoglu, F.T., Balci, S. (2010) Micro-mesopore analysis of Cu^{2+} and Ag^+ containing Al-pillared bentonite. *Applied Clay Science* 50, 73–80.
28. Basturk, E., Karatas, M. (2015) Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/ H_2O_2 process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 299, 67–72.
29. Batista, A.P.S., Nogueira, R.F.P. (2012) Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – iron complexation and substituent group. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 232, pp. 8-13.
30. Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J. (2010a) Oxidation of cosmetic wastewaters with H_2O_2 using a Fe/ γ - Al_2O_3 catalyst. *Water Science and Technology* 61, 1631-1636.
31. Bautista, P., Mohedano, A.F., Menéndez, N., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. (2010b) Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. *Catalysis Today*, 151, 148-152.
32. Bautitz, I.R., Nogueira R.F.P. (2007) Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry* 187, 33-39.
33. Bautitz, I.R., Nogueira, R.F.P. (2010) Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. *Catalysis Today* 151, 94–99.
34. Baxendale, J.H., Wilson, J.A. (1957) The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society* 53, 344-356.
35. Behera, S.K., Meena, H., Chakraborty, S., Meikap, B.C. (2018) Application of response surface methodology (RSM) for optimization of leaching parameters for ash reduction from low-grade coal. *International Journal of Mining Science and Technology* 28, 621–629.
36. Belver, C., Bañares-Muñoz, M.A., Vicente, M.A. (2004) Fe-saponite pillared and impregnated catalysts: I. Preparation and characterisation. *Applied Catalysis B: Environmental* 50, 101–112.

37. Benatti, C.T., Da-Costa, A.C.S., Tavares, C.R.G. (2009) Characterization of solids originating from the Fenton's process. *Journal of Hazardous Materials* 163, 1246-1253.
38. Bergaya, F., Hassoun, N., Barrault, J., Gatineau, L. (1993) Pillaring of synthetic hectorite by mixed $[Al_{13-x}Fe_x]$ pillars. *Clay Minerals* 28, 109.
39. Bergaya, F., Lagaly, G. (2013) Acid activation of clay minerals. *Handbook of Clay Science*, 1 st ed. Elsevier, Amsterdam.
40. Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Schulte-Hostede, S. (2008) Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis B Environmental* 83, 15-23.
41. Boczkaj, G., Fernandes, A. (2017) Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal* 320, 608-633.
42. Bokare, A.D., Choim, W. (2014) Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 275, 121-135.
43. Borrelli, R.A., Thivent, O., Ahn, J. (2013) Parametric studies on confinement of radionuclides in the excavated damaged zone due to bentonite type and temperature change. *Physics and Chemistry of the Earth* 65, 32-41.
44. Boylu, F., Çinku, K., Esenli, F., Çelik, M.S. (2010) The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. *International Journal of Mineral Processing* 94, 196-202
45. Brindley, G.W., Brown, G. (1981) Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. *Mineralogical Society, Clay Minerals* 16, 217-219.
46. Bujan, F., Oros, D., Rezić, T., (2016) Primjena metode odzivnih površina u optimizaciji parametara procesa biološke obrade otpadnih voda u bioreaktoru s mikrobnim biofilmom. *International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology* 6, 48-57.
47. Bujdák, J. (2006) Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. *Applied Clay Science* 34, 58-73.
48. Burgess, P. (2009) Variation in light intensity at different latitudes and seasons, effects of cloud cover, and the amounts of direct and diffused light; School of Applied Sciences, Cranfield University. Scientific Meeting 29. September 2009, Westonbirt Arboretum, Gloucestershire.
49. Buxton, G.U., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($OH^{\bullet}/O^{\bullet-}$) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 17, 513-886.
50. Cabrera, F.J., Fernández-García, A., Silva, R.M.P., Pérez-García, M. (2013) Use of parabolic trough solar collectors for solar refrigeration and air-conditioning applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20, 103-118
51. Campos Ventura-Camargo, B., Marin-Morales, M. A. (2013) Azo Dyes: Characterization and Toxicity-A Review. *Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST)* 2.
52. Carriazo, J., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J.M., Molina, R., Moreno, S. (2005a) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 39, 3891-3899.
53. Carriazo, J., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J.M., Molina, R., Moreno, S. (2005b) Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today* 107-108, 126-132.
54. Carriazo, J., Molina, R., Moreno, S. (2008) A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. *Applied Catalysis A-General* 334, 168-172.
55. Cataldo, F. (2014) Hydrogen peroxide photolysis with different uv light sources including a new uv-led light source. *New Frontiers in Chemistry* 23, 99-110.

56. Catrinescu, C., Teodosiua, C., Macoveanua, M., Miehe-Brendlé, J., Dred R. Le (2003) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research* 37, 1154-1160.
57. Catrinescu, C., Arsene, D., Apopei, P., Teodosiu, C. (2012) Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. *Applied Clay Science* 58, 96-101.
58. Ceylan, I., Ergun, A. (2014) Thermodynamic analysis of a new design of temperature controlled parabolic trough collector. *Energy Conversion and Management* 74, 505-510.
59. Chandran, D. (2016) A review of the textile industries waste water treatment methodologies. *International Journal of Scientific & Engineering Research* 7.
60. Cheeseman, K. H., Beavis, A., Esterbauer, H. (1998) Hidroxyl-radical induced iron catalysed degradation of 2-deoxyribose quantitative determination of malondialdehyde. *Biochemical Journal* 252, 649-653
61. Chen, R., Pignatello, J.J. (1997) Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds. *Environmental Science Technology* 31, 2399-2406.
62. Choi, C.W., Kim, S.C., Hwang, S.S., Choi, B.K., Ahn, H.J., Lee, M.Y., Park, S.H., Kim, S.K. (2002) Antioxidant activity and free radical scavenging capacity between Korean medicinal plants and flavonoids by assay-guided comparison. *Plant Science* 163, 1161-1168.
63. Chung, K.T., Stevens, J.R. (1993) Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminthes. *Environmental and Toxicological Chemistry* 12, 2121-2132.
64. Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., Andreozzi, R. (2017) Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 209, 358-371.
65. Clark, M. (2011) *Handbook of Textile and Industrial Dyeing. Volume 1: Principles, Processes and Types of Dyes.* 1st ed. Woodhead publishing.
66. Dantas, T. L. P., Mendonça, V. P., Jose, H. J., Rodrigues, A. E., Moreira, R. F. P. M. (2006) Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Engineering Journal* 118, 77-82.
67. De Laat, J., Lee, T.G. (2006) Effects of chloride ions on the iron(III)-catalysed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. *Applies Catalysts B* 66, 137-146.
68. De Leóna, M.A., Rodrígueza, M., Marchettib, S.G., Sapagc, K., Facciold, R., Sergioa, M., Bussi, J. (2017) Raw montmorillonite modified with iron for photo-Fenton processes: influence of iron content on textural, structural and catalytic properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 4742-4750.
69. De Luna, M.D.G., Briones, R.M., Su, C.C., Lu, M.C. (2013) Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. *Chemosphere* 90, 1444-1448.
70. Devi, L.G., Kumar, S.G., Reddy, K.M., Munikrishnappa, C. (2009) Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 164, 459-467.
71. Dias, I.N., Souza, B.S., Pereira, J.H.O.S., Moreira, F.C., Dezotti, M., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P. (2014) Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 247, 302-313.
72. Ding, Z., Klopogge, J.T., Frost, R.L., Lu, G.Q., Zhu, H.Y. (2001) Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications *Journal Porous Materials* 8, 273-29

73. Domínguez, J.R., González, T. Palo, P., Cuerda-Correa E.M. (2012) Fenton+fenton-like integrated process for carbamazepine degradation: optimizing the system. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51, 2531-2538.
74. Elkhalfah, A.E.I., Maitra, S., Bustam, M.A., Murugesan, T. (2013) Effects of exchanged ammonium cations on structure characteristics and CO₂ adsorption capacities of bentonite clay. *Applied Clay Science* 83–84, 391-398.
75. El Shafei, G.M.S., Yehia, F.Z., Dimitry, O.I.H., Badawi, A.M., Eshaq, G. (2010) Degradation of nitrobenzene at near neutral pH using Fe²⁺-glutamate complex as a homogeneous Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: environmental* 99, 242–247.
76. Elmolla, E.S., Chaudhuri, M. (2009) Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1476-1481.
77. Elmolla, E.S., Chaudhuri M. (2010) Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination* 256, 43-47.
78. Expósito, A.J., Durán, A., Monteagudo, J.M., Acevedo, A. (2016) Solar photo-degradation of a pharmaceutical wastewater effluent in a semi-industrial autonomous plant. *Chemosphere* 150, 254-257.
79. Feng, J., Hu, X., Yue, P.L., Zhu, H.Y., Lu, G.Q. (2003) Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. *Water Research* 37, 3776–3784.
80. Feng, J., Hu, X., Lock, P., Novel, Y. (2004) Bentonite Clay-Based Fe-Nanocomposite as a Heterogeneous Catalyst for Photo-Fenton Discoloration and Mineralization of Orange II. *Environmental Science and Technology* 38, 269-275.
81. Feng, J., Hu, X., Yue, P.L. (2006) Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Research* 40, 641-646.
82. Feng, W., Nansheng, D. (2000) Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere* 41, 1137-1147.
83. Fu, Y., Chung, D.D.L. (2011) Coagulation of oil in water using sawdust, bentonite and calcium hydroxide to form floating sheets. *Applied Clay Science* 53, 634-641.
84. Gao, Y., Wang, Y., Zhang, H. (2015) Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 178, 29–36.
85. Garrido-Ramírez, E.G., Theng, B.K.G., Mora, M.L. (2010) Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-a review. *Applied Clay Science* 47, 182-192.
86. Gavez, J.B., Rodriguez, S.M. (2009) Solar energy conversion and photoenergy systems – Vol. I; *Encyclopedia of Life Support Systems*. 1st ed. EOLSS Publishers.
87. Giannakis, S., Polo López, M.I., Spuhler, D., Sánchez Pérez, J.A., Fernández Ibáñez, P., Pulgarin, C. (2016) Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction-Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process. *Applied Catalysis B: Environmental* 199, 199–223.
88. Gil, A., Gandía, L.M., Vicente, M.A. (2007) Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 42, 145-212.
89. Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., Vicente, M. A. (2010) *Pillared Clays and Related Catalysts*. 1st ed. Springer New York.
90. Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. (1987) *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*. *Ozone Science & Engineering* 9, 335-352.

91. Goldstein, S., Aschengrau, D., Diamant, Y., Rabani, J. (2007) Photolysis of Aqueous H₂O₂: Quantum Yield and Applications for Polychromatic UV Actinometry in Photoreactors. *Environmental Science and Technology* 41, 7486–7490.
92. González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, E., Villafranca-Sánchez, M., del Rey-Bueno, F., Valverde-García, A., García-Rodríguez, A. (1991) Evolution of surface properties in a bentonite as a function of acid and heat treatments. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 52, 211-218.
93. Goswami, Y., Kreith, F. (2016) *Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy*; 2nd ed. Taylor and Francis Group.
94. Guo, R., Xie, X., Chen, J. (2015) The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system. *Environmental Technology* 36, 844-851.
95. Gupta, V.K., Suhas (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review. *Journal of Environmental Management* 90, 2313-2342.
96. Halliwell, B., Gutteridge, J.M.C., Aruoma, O.I. (1987) The deoxyribose method: A simple test tube assay for determination of rate constants for reaction of hydroxyl radical. *Analytical Biochemistry* 165, 215-219.
97. Hanuláková, D., Zeman, J., Vašíček, R., Příkryl, R., Kuchovský, T. (2013) Determination of pore water composition during long term interaction of bentonite substrates with water media: comparative study. *Applied Clay Science* 80–81, 69-7.
98. Hartmann, M., Kullmann, S., Keller, H. (2010) Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. *Journal of Materials Chemistry* 20, 9002-9017.
99. Hazrat, A., Mehtab, K., Muhammad, I., Sohail A.J. (2013) Biological decolorization of crystal violet by *Alternaria solani*. *International Journal of Green and Herbal Chemistry* 2, 31-38.
100. Heinrich Zollinger (2003) *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3rd ed. Wiley-VCH.
101. Hermosilla, D., Cortijo, M., Huang, C.P. (2009) Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment* 407, 3473-3481.
102. <http://www.sunwindenergy.com/news/new-parabolic-trough-collector-3m-and-gossamer>, pristup 25.02.2019. 09:22 h
103. <https://phys.org/news/2007-05-parabolic-trough-solar-collector-energy.html>, pristup 25.02.2019. 09:22 h
104. <https://www.energetskiportal.rs/obnovljivi-izvori-energije/energija-sunca/>, 7. jul 2017., 22:26h
105. Hu, J., Tian, G., Zi, F., Hu, X. (2017) Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in 1-hexyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulfate ionic liquid aqueous solution. *Hydrometallurgy* 169, 1–8.
106. Huang, Y., Zhang, M., Zou, H., Li, X., Xing, M., Fang, X., He, J. (2013) Genetic damage and lipid peroxidation in workers occupationally exposed to organic bentonite particles. *Mutation Research* 751, 40-44.
107. Huang, W., Brigantea, M., Wuc, F., Hanna, K., Mailhot, G. (2012) Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 239, 17–23.
108. Humphrey, J. P., Boyd, D. E. (2011) *Pillared clays as green chemistry catalysts: application to wastewater treatment*. Nova Science Publishers.
109. Hunger, K. (2003) *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications*. 3rd ed. Wiley-VCH.
110. Idel-aouad, R., Valiente, M., Yaacoubi, A., Tanouti, B., Lopez-Mesas, M. (2011) Rapid decolourization and mineralization of azo dye CI Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials* 186, 745-750.

111. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry, (2003).
112. Ioannou, L.A., Puma, G.L., Fatta-Kassinos, D. (2014) Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: a review. *Journal of Hazardous Materials* 286C, 343-368.
113. Iqbal M. (1983). *An Introduction to Solar Radiation*. 1st ed. Academic Press.
114. Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M. A., Gill, A. (2009) Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Research* 43, 1313-1322.
115. Jianxin, C., Lizhong, Z. (2007) Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today* 126, 463-470.
116. Ji, F., Li, C., Zhang, J., Deng, L. (2011) Efficient decolorization of dye pollutants with $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ as reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. *Desalination* 269, 284-290.
117. Józwiak, W.K., Mitros, M., Kałużna-Czaplińska, J., Tosik, R. (2007) Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ and ozone with GC/MS analysis. *Dyes and Pigments* 74, 9-16.
118. Ju, Y., Yu, Y., Wang, X., Xiang, M., Li, L., Deng, D., Dionysiou, D.D. (2017) Environmental application of millimetre-scale sponge iron (s-Fe^0) particles (IV): New insights into visible light photo-Fenton-like process with optimum dosage of H_2O_2 and RhB photosensitizers. *Journal of Hazardous Materials* 323, 611-620.
119. Kalogirou, S.A. (2009) *Solar Energy Engineering, Processes and Systems*. 1st ed. Elsevier Inc.
120. Kannann, N., Vakeesan, D. (2016) Solar energy for future world: - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62, 1092-1105.
121. Karagüzel, C., Çetinel, T., Boylu, F., Çinku, K., Çelik, M.S. (2010) Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud. *Applied Clay Science* 48, 398-404.
122. Karimi, L., Salem, A. (2011) The role of bentonite particle size distribution on kinetic of cation exchange capacity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17, 90-95.
123. Kasiri, M.B., Aleboye, H., Aleboye, A. (2008) Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B Environmental* 84, 9-15.
124. Katsumata, H., Okada, T., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K. (2010) Degradation of fenitrothion by ultrasound/ferrioxalate/UV system. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 200-6.
125. Kavitha, V., Palanivelu, K. (2004) The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere* 55, 1235-1243.
126. Kirk-Othmer, (1979) *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience.
127. Kiwi, J., Lopez, A., Nadtochenko, V. (2000) Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Environmental Science and Technology* 34, 2162-2168.
128. Kuan, C.C., Chang, S.Y., Schroeder S.L.M. (2015) Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: homogeneous or heterogeneous? *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54, 8122-8129.
129. Kumar Sen, S., Raut, S., Bandyopadhyay, P., Raut, S. (2016) Fungal decoloration and degradation of azo dyes: A review. *Fungal biology reviews* 30, 112-133.
130. Kuznetsova, E.V., Savinov, E.N., Vostrikova, L.A., Parmon V.N. (2004) Heterogeneous catalysis in the fenton-type system $\text{FeZSM-5}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Applied Catalysis B Environmental* 51, 165-170.
131. Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J. (1999) Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research* 33, 2110-2118.

132. Lahkmi, A., Oturan, M.A., Oturan, N., Chaouch, M. (2007) Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters* 5, 35–39.
133. Lan, H., Wang, A., Liu, R., Liu, H., Qu, J. (2015) Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials* 285, 167-172.
134. Lee, H., Lee, H.J., Sedlak, D.L., Lee, C. (2013) pH-Dependent reactivity of oxidants formed by iron and copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Chemosphere* 92, 652–658.
135. Lee, W.Y., Raythatha, R.H, Tatarchuk, B. (1989) Pillared-clay catalysts containing mixed-metal complexes: I. Preparation and characterization. *Journal of Catalysis* 115, 159.
136. Leea, S.H., Nedrygailova, I.I., Oha, S., Parka, J.Y. (2018) Hot electron flux at solid–liquid interfaces probed with Pt/Si catalytic nanodiodes: Effects of pH during decomposition of hydrogen peroxide. *Catalysis Today* 303, 282–288.
137. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93, 671-698.
138. Li, H., Li, Y., Xiang, L., Huang, Q., Qiu, J., Zhang, H., Sivaiah, M.V., Baron, F., Barrault, J., Petit, S., Valange, S. (2015) Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* 287, 32–41.
139. Li, K., Lei, J., Yuan, G., Weerachanchai, P., Wang, J-Y., Zhao, J., Yang, Y. (2017) Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics. *Chemical Engineering Journal* 317, 800–809.
140. Li, R., Yang, C., Chen, H., Zeng, G., Yu, G., Guo, J. (2009) Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1028-1032.
141. Li, Y., Lu, Y., Zhu X. (2006) Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron. *Journal of Hazardous Materials* 132, 196-201.
142. Liao, C.H., Gurol, M.D. (1995) Chemical oxidation by photolytic decomposition of H₂O₂. *Environmental Science and Technology* 29, 3007-3014.
143. Lin, S.H., Lo, C.C. (1997) Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research* 31, 2050-2056.
144. Liotta, L.F., Gruttadauria, M., Carlo, G.D., Perrini, G., Librandod, V. (2009) Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials* 162, 588-606
145. Lucas, M.S., Peres, J.A. (2007) Degradation of reactive black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dyes and Pigments* 74, 622-629.
146. Lunak, S., Sedlak, P. (1992) Photoinitiated reactions of hydrogen peroxide in liquid phase. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 68, 1-33
147. Luo, M., Bowden, D., Brimblecombe, P. (2009) Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H₂O₂. *Applied Catalysis B-Environmental* 85, 201-206.
148. Ma, J., Cui, B., Dai, J., Li, D. (2011) Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1758-1765.
149. Machulek, A., Moraes, J.E.F., Vautier-Giongo, C., Silverio, C.A., Friedrich, L.C., Nascimento, C.A.O., Gonzalez, M.C., Quina, F.H. (2007) Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-fenton process. *Environmental Science and Technology* 41, 8459-8463.
150. Machulek, A., Vautier-Giongo, C., Moraes, J.E.F., Nascimento, C.A.O., Quina, F.H. (2006) Laser flash photolysis study of the photocatalytic step of the photo-fenton reaction in saline solution. *Photochemistry and Photobiology* 82, 208-212.
151. Madhav, S., Ahamad, A., Singh, P., Mishra, K. (2018) A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environmental Quality Management* 27, 31-41.

152. Maezono, T., Tokumura, M., Sekine, M., Kawase, Y. (2011) Hydroxyl radical concentration in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. *Chemosphere* 82, 1422–1430.
153. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C. (2002) Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 1–15.
154. Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1-59.
155. Maletić, S., Dalmacija, M., Dalmacija, B., Bečelić-Tomin, M., Rončević, S., Krčmar, D., Kerkez, Đ. (2017) Izvori i kontrola zagađivanja životne sredine. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, praktikum.
156. Mameri, Y., Debbache, N., Benacherine, M.E.M., Seraghni, N., Sehili, T. (2016) Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H₂O₂ and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 315, 129-137
157. Martínez-Tomé, M., Jiménez, A.M., Ruggieri, S., Frega, N., Strabbioli, R., Murcia, M.A., (2001) Antioxidant properties of Mediterranean spices compared with common food additives. *Journal of Food Protection* 64, 1412–1419.
158. Martínez, F., Calleja, G., Melero, J.A., Molina, R. (2005) Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 181–190.
159. Mašković M.M. (2015) Multikriterijumski pristup optimizaciji hromatografskih metoda za farmaceutsku analizu perindopril t-butilamina, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Republika Srbija.
160. McKay, G., Ho, Y.S., Ng, J.C.Y. (1999) Biosorption of Copper from Waste Waters: A Review. *Separation and Purification Methods* 28, 87-125.
161. Michael, I., Hapeshi, E., Michael, C., Fatta-Kassinos, D. (2010) Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: evaluation of operational and kinetic parameters. *Water Research* 44, 5450-5462.
162. Milan, S. (2006) Spice antioxidants isolation and their antiradical activity: a review. *Journal of Food Composition and Analysis* 19, 531–537.
163. Mirzaei, A., Chen, Z., Haghighat, F., Yerushalmi, L. (2017) Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes - A review. *Chemosphere* 174, 665-688.
164. Mittal, R., Gupta, R.L. (2000) In vitro antioxidant activity of piperine. *Methods and Findings in Experimental and Clinical Pharmacology* 22, 271-274.
165. Monteagudo, J.M., Durán, A., San Martín, I., Aguirre, M. (2009) Effect of continuous addition of H₂O₂ and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II. *Applied Catalysis B: Environmental* 89, 510–518.
166. Monteagudo, J.M., Durán, A., Aguirre, M., San Martín, I. (2010a) Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. *Chemical Engineering Journal* 162, 702–709.
167. Monteagudo, J.M., Durán, A., Martín, I.S., Aguirre, M. (2010b) Effect of light source on the catalytic degradation of protocatechuic acid in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process. *Applied Catalysis B* 96, 486–495.
168. Monteagudo, J.M., Durán, A., San Martín, I., Aguirre, M. (2010c) Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C–solar pilot-plant system. *Applied Catalysis B: Environmental* 95, 120–129.

169. Monteagudo, J.M., Durán, A., Martín, I.S., Carnicer, A. (2011) Roles of different intermediate active species in the mineralization reactions of phenolic pollutants under a UV-A/C photo-Fenton process. *Applied Catalysis B* 106, 242–249.
170. Monteagudo, J.M., Durán, A., Corral, J.M., Carnicer, A., Frades, J.M., Alonso, M.A. (2012) Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. *Chemical Engineering Journal* 181–182, 281–288.
171. Monteith, J., Unsworth, M. (2008) *Principles of Environmental Physics*. 3rd ed. Elsevier Inc.
172. Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P. (2017) Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 202, 217–261.
173. Mota, A.L.N., Albuquerque, L.F., Beltrame, L.T.C., Chiavone Filho, O., Machulek Jr., A., Nascimento C.A.O. (2009) Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* 2, 122–142.
174. Muhammad, I., Shahid, R.M., Adnan, M.M., Muhammad, A., Muhammad, S.S., Balal, Y., Anser, S.D., Muhammad, R., Azher, N.M., Sajid, M., Shuxin, T. (2016) Review Silicon occurrence, uptake, transport and mechanisms of heavy metals, minerals and salinity enhanced tolerance in plants with future prospects: A review. *Journal of Environmental Management* 183, 521–529.
175. Murray, H.H. (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* 17, 207–221.
176. Muruganandham, M., Swaminathan, M. (2004) Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H₂O₂ process. *Dyes and Pigments* 62, 269–275.
177. Nagy, N.M., Kónya, J. (2009) *Interfacial Chemistry of Rocks and Soils*. 1st ed. CRC Press Taylor and Francis, New York.
178. Navalon, S., Alvaro, M., Garcia H. (2010) Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 1–26.
179. Ndlovu, B., Bradshaw, D. (2016) Behaviour of swelling clays versus non-swelling clays in flotation Saeed Farrokhpay. *Minerals Engineering* 96–97, 59–66.
180. Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V. (2002) Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials* 89, 303–317.
181. Nidheesh, P., Gandhimathi, R. (2012) Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination* 299, 1–15.
182. Nidheesh, P., Gandhimathi, R., Ramesh, S. T. (2013) Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 2099–2132.
183. Nien, Y.T., Liao, Y.H., Liao, P.C. (2011) Antibacterial activity of poloxamer-modified montmorillonite clay against *E. coli*. *Material Letters* 65, 3092–3094.
184. Nogueira, A.A., Souza, B.M., Dezotti, M.W.C., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P. (2017) Ferrioxalate complexes as strategy to drive a photo-FENTON reaction at mild pH conditions: A case study on levofloxacin oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 345, 109–123.
185. Nogueira, R.F.P., Silva, M.R.A., Trovó, A.G. (2005) Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Solar Energy* 79, 384–392.
186. Nones, J., Riella, H.G., Trentin, A.G., Nones, J. (2015) Effects of bentonite on different cell types: A brief review. *Applied Clay Science* 105–106, 225–230.
187. Noyan, H., Önal, M., Sarıkaya, Y. (2007) The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. *Food Chemistry* 105, 156–163.

188. Nwokolo, S.C., Ogbulezie, J.C. (2018) A quantitative review and classification of empirical models for predicting global solar radiation in West Africa. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences* 7, 367-396.
189. Ochando-Pulido, J.M., Pimentel-Moral, S., Verardo, V., Martinez-Ferez, A. (2017) A focus on advanced physico-chemical processes for olive mill wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 179, 161-174.
190. Onal, M. (2006) Physicochemical properties of bentonites: An overview. *Communications Faculty of Science University of Ankara Series B: Chemistry and Chemical Engineering* 52, 7-21.
191. O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M., Delée, W. (1999) Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge contents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74, 1009-1018.
192. Panda Achyut, K., Mishra, B.G., Mishra, D.K., Singha, R.K. (2010) Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 36, 98-104.
193. Pardeshi, S.K., Patil, A.B. (2008) A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. *Solar Energy* 82, 700-705.
194. Parsons, S. (2004) *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. 1st ed. IWA Publishing, London.
195. Perisic, D.J., Gilja, V., Stankov, M.N., Katancic, Z., Kusic, H., Stangar, U.L., Dionysiou, D.D., Bozic, A.L. (2016) Removal of diclofenac from water by zeolite-assisted advanced oxidation processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 321, 238-247.
196. Pignatello, J.J., Oliveros, E., Mackay, A. (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Review in Environmental Science and Technology* 36, 1-84.
197. Polo-López, M.I., García-Fernández, I., Oller, I., Fernández-Ibáñez, P. (2011) Solar disinfection of fungal spores in water aided by low concentrations of hydrogen peroxide. *Photochem and Photobiol Sci* 10, 381-388.
198. Polo-López, M.I., García-Fernández, I., Velegraki, T., Katsoni, A., Oller, I., Mantzavinos, D., Fernández-Ibáñez, P. (2012) Mild solar photo-Fenton: An effective tool for the removal of *Fusarium* from simulated municipal effluents. *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112, 545-554.
199. Ponraj, C., Vinitha G., Daniel, J. (2017) A review on the visible light active BiFeO₃ nanostructures as suitable photocatalyst in the degradation of different textile dyes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 7, 110-120.
200. Pouran, S.M., Abdul Aziz, A.R., Ashri Wan Daud, W.M. (2015) Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, 53-69.
201. Pradhan, A.C., Varadwaj, G.B.B., Parida, K.M. (2013) Facile fabrication of mesoporous iron modified Al₂O₃ nanoparticles pillared montmorillonite nanocomposite: a smart photo-Fenton catalyst for quick removal of organic dyes. *Dalton Transactions* 42, 15139-15149.
202. Radjenović, J., Sirtori, C., Petrović, M., Barceló, D., Malato, S. (2009) Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: kinetics and characterization of major intermediate products. *Applied Catalysis B Environmental* 89, 255-264.
203. Radojković-Veličković, M., Miljin, D. (2001) *Organske boje i pigmenti*. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta, Beograd: Zavod za GT TMF.
204. Ramirez, H., Costa, C., Madeira, L., Mata, G., Vicente, M., Rojas-Cervantes, M.L., López-Peinado, A.J., Martín-Aranda, R.M. (2007) Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental* 71, 44-56.

205. Ramirez, H., Vicente, M.A., Madeira, L.M. (2010) Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 98, 10–26.
206. Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P., Banerjee, U.C. (2005) Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 35, 219-238.
207. Reddy, C.R., Bhat, Y.S., Nagendrappa, G., Prakash, B.S.J. (2009) Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. *Catalysis Today* 141, 157-160.
208. Rivas, F.J., Beltran, F.J., Frades, J., Buxeda, P. (2001) Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research* 35, 387-396.
209. Rives, V., Ulibarri, M.A. (1999) Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, 181, 61-120.
210. Rodríguez, E., Fernández, G., Ledesma, B., Álvarez, P., Beltrán, F.J. (2009) Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: influence of carboxylic acids. *Applied Catalysis B Environmental* 92, 240-249.
211. Rodríguez, E., Fernández, G., Álvarez, P.M., Hernández, R., Beltrán, F.J. (2011) Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: effects of pH and light source. *Applied Catalysis B Environmental* 102, 572-583.
212. Roy, A.D., Forano, C., Malki, K.E., Besse, J.P., Occelli, M.L., Robson, H.E. (1992) *Synthesis of Microporous Materials*. 1st ed. Van Nostrand Reinhold, New York.
213. Rustand, J.R., Loring, J.S., Casey, W.H. (2004) Oxygen-exchange pathways in aluminum polyoxocations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68, 3011-3017.
214. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., Cater, S.R. (1997) Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research* 31, 787–98.
215. Sampatakakis, S., Linos, A., Papadimitriou, E., Petralias, A., Dalma, A., Papasaranti, E.S., Christoforidou, E., Stoltidis, M. (2013) Respiratory disease related mortality and morbidity on an island of Greece exposed to perlite and bentonite mining dust *International Journal of Environmental Research and Public Health* 10, 4982-4995.
216. Sarkar, B., Megharaj, M., Xi, Y., Naidu, R. (2011) Structural characterisation of Arquad® 2HT-75 organobentonites: surface charge characteristics and environmental application. *Journal of Hazardous Materials* 195, 155-161.
217. Serwicka, E.M., Bahranowski, K. (2004) Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals. *Catalysis Today* 90, 85-92.
218. Senthilkumar, S., Perumalsamy, M., Janardhana Prabhu, H. (2014) Decolourization potential of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* On synthetic dye bath effluent containing Amido black 10B. *Journal of Saudi Chemical Society* 18, 845-853.
219. Shanshan, C., Yuhan, W., Gang, L., Jianning, W., Guihua, M., Xuhong, G., Zhiyong, L. (2017) A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye. *Applied Clay Science* 136, 103–111.
220. Shemer, H., Kunukcu, Y.K., Linden, K.G. (2006) Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 63, 269-276.
221. Shimizu, K., Higuchi, T., Takasugi, E., Hatamachi, T., Kodama, T., Satsuma, A. (2008) Characterization of Lewis acidity of cation-exchanged montmorillonite K-10 clay as effective heterogeneous catalyst for acetylation of alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 284, 89-96.
222. Shu, H.Y., Chang, M.C., Chang, C.C. (2009) Integration of nanosized zero-valent iron particles addition with UV/H₂O₂ process for purification of azo dye Acid Black 24 solution. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1178–1184.

223. Sidhoum, D.A., Socías-Viciano, M.M., Ureña-Amate, M.D., Derdour, A., González-Pradas, E., Debbagh-Boutarbouch, N. (2013) Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite. *Applied Clay Science* 83–84, 441–448.
224. Singh, V., Sapehiya, V., Srivastava, V., Kaur, S. (2006) ZrO₂-pillared clay: an efficient catalyst for solventless synthesis of biologically active multifunctional dihydropyrimidinones, *Catalysis Communications* 7, 571.
225. Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., Malato, S. (2009) Solar photo-fenton as finishing step for biological treatment of a pharmaceutical wastewater. *Environmental Science and Technology* 43, 1185–1191.
226. Slokar, Y.M., Lemarechal, A.M. (1998) Methods for decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments* 37, 335–356.
227. Soon, A.N., Hameed, B.H. (2011) Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination* 269, 1–16.
228. Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., Di Somma, I. (2015) Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental* 170–171, 90–123.
229. Subash, B., Senthilraja, A., Dhatsanamurthi, P., Swaminathan, M., Shanthi, M. (2013) Solar active photocatalyst for effective degradation of RR 120 with dye sensitized mechanism. *Spectrochim Acta Part A: Molec and Biomolec Spectrosc* 115, 175–182.
230. Sum, O.S.N., Feng, J., Hub, X., Yue, P.L. (2005) Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst. *Topics in Catalysis* 33, 233–242.
231. Tang, W.Z., Huang, C.P. (1996) 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology* 17, 1371–1378.
232. Tanveer, M., Tezcanli Guyer, G. (2013) Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors: Review of design and operational parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24, 534–543.
233. Tarr, M.A. (2003) *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutans: Environmental and Industrial Application*. 1st ed. New York: Marcel Dekker.
234. Tekbaş, M., Yatmaz, H.C., Bektaş, N. (2008) Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous Mesoporous Materials* 115, 594–602.
235. Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S.S., Balta, T.H., Ceribasi, I.H., Sanin, F.D., Dilek, F.B., Yetis, U. (2006) Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 136, 258–265.
236. Thomas, S., Abraham, S.V., Aravind, Aravindakumar, C. (2017) Enhanced degradation of acid red 1 dye using a coupled system of zero valent iron nanoparticles and sonolysis. *Environmental Science Pollution Research*. 24, 24533–24544.
237. Thomas, S., Sreekanth, R., Sijumon, V.A., Aravind, U.K., Aravindkumar, C.T. (2014) Oxidative degradation of acid red 1 in aqueous medium. *Chemical Engineering Journal* 244, 473–482.
238. Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.Ts., Talsi, E.P., Panchenko, V.N., Golovin, A.V., Dashinamzhilova, E.Ts., Tsybulya, S.V. (2009a) The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe,Cu,Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 90, 618–627.
239. Timofeeva, M. N., Khankhasaeva, S. Ts., Chesalov, Yu. A., Tsybulya, S. V., Panchenko, V. N., Dashinamzhilova, E. Ts. (2009b) Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of syntesis paremeters on textural and catalyticc properties. *Applied Catalysts B: Environmental* 88, 127–134.

240. Tisa, F., Abdul Raman, A.A., Ashri Wan Daud, W.M. (2014) Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. *Journal of Environmental Management* 146, 260-275.
241. Titouhi, H., Belgaied, J.E. (2016) Heterogeneous Fenton oxidation of ofloxacin drug by iron alginate support. *Environmental Technology*, 1-13.
242. Topac, B.S., Alkan, U. (2016) Comparison of Solar/H₂O₂ and Solar Photo-Fenton Processes for the Disinfection of Domestic Wastewaters. *Journal of Civil Engineering* 20, 2632–2639.
243. Tournassat, C., Bizi, M., Brainbant, G., Crouzet, C. (2011) Influence of montmorillonite tactoid size on Na–Ca cation exchange reactions. *Journal of Colloid and Interface Science* 364, 443-454.
244. Trovó, A.G., Melo, S.A.S., Nogueira, R.F.P. (2008) Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process - application to sewage treatment plant effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198, 215-220.
245. Trovó, A.G., Pupo Nogueira, R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., Malato, S. (2011) Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – chemical and toxicological assessment. *Water Research* 45, 1394-1402.
246. Trovó, A.G., Pupo Nogueira, R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., Malato, S. (2012) Paracetamol, degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. *Water Research* 46, 5374-5380
247. Vaccari, A. (1998) Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today* 41, 53-7
248. Valdés-Solís, T., Valle-Vigón, P., Sevilla, M., Fuertes, A.B. (2007) Encapsulation of nanosized catalysts in the hollow core of a mesoporous carbon capsule. *Journal of Catalysis* 251, 239-243.
249. Vlasova, M., Dominguez-Patino, G., Kakazey, N., Dominguez-Patino, M., Juarez-Romero, D., Mendez, Y.E. (2003) Structural-Phase Transformation in Bentonite After Acid Treatment. *Science of Sintering* 35, 155-166.
250. Velásquez, M., Santander, I.P., Contreras, D.R., Yáñez, J., Zaror, C., Salazar, R.A., Pérez-Moya, M., Mansilla H.D. (2014) Oxidative degradation of sulfathiazole by Fenton and photo-Fenton reactions. *Journal of Environmental Science and Health: Part A* 49, 661-670.
251. Velichkova, F., Julcour-Lebigue, C., Koumanova, B., Delmas, H. (2013) Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano) particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 1214-1222.
252. Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P. (2012) A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management* 93, 154-168.
253. Villegas-Guzman, P., Giannakis, S., Torres-Palma, R.A., Pulgarin C. (2017) Remarkable enhancement of bacterial inactivation in wastewater through promotion of solar photo-Fenton at near-neutral pH by natural organic acids. *Applied Catalysis B: Environmental* 205, 219-227.
254. Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P. (2016) A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 762–787.
255. Will, I.B.S., Moraes, J.E.F., Teixeira, A.C.S.C., Guardani, R., Nascimento, C.A.O. (2004) Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology* 34, 51–57.
256. Wu, K., Xie, Y., Zhao, J., Hidaka, H. (1999) Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144, 77–84.
257. Wu, B., Yin, R., Zhang, G., Yu, C., Zhang, S. (2016) Effects of water chemistry on decolorization in three photochemical processes: Pro and cons of the UV/AA process. *Water Research* 105, 568–574.

258. Xu, B., Jiang, Y.L. (2009) Foreign direct investment, processing trade, and the sophistication of China's exports. *China Economic Review* 20, 425–439.
259. Yip, A.C.K., Lam, F.L., Hu, X. (2005) Chemical-Vapor-Deposited Copper on Acid-Activated Bentonite Clay as an Applicable Heterogeneous Catalyst for the Photo-Fenton-like Oxidation of Textile Organic Pollutants. *Industrial and Engineering Chemical Research* 44, 7983–7990.
260. Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J. (2006) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B Environmental* 65, 261-268.
261. Zazo, J.A., Pliego, G., Blasco, S., Casas, J.A., Rodríguez, J.J. (2011) Intensification of the fenton process by increasing the temperature. *Industrial Engineering Chemistry Research* 50, 866-870.
262. Zepp, R.G., Faust, B.C., Hoigné, J. (1992) Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology* 26, 313-319.
263. Zhang, H., Choi, H.J., Huang, C.P. (2005) Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 125, 166-174.
264. Zhao, J., Chen, C., Ma, W. (2005) Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Topics in Catalysis* 35, 269–278.
265. Zhao, Y., Hu, J. (2008) Photo-Fenton degradation of 17 β -estradiol in presence of α -FeOOH and H₂O₂. *Applied Catalysis, B* 78, 250–258.
266. Zhu, J., Wen, K., Wang, Y., Ma, L., Su, X., Zhu, R., Xi, Y., He, H. (2018) Superior thermal stability of Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite: A comparative study with Keggin-Al₁₃ pillared montmorillonite. *Microporous and Mesoporous Materials* 265, 104–111.
267. Zhu, Z.B, Zhu, C.S. (2012) Present situation and development strategy of China textile industry foreign trade. *Times Finance* 32, 71–72.
268. Zollinger, H. (1991) *Colour Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 5th ed. VCH Publishers, Weinheim, Germany.

BIOGRAFIJA



Gordana Pucar Milidrag rođena je 14.03.1986. godine u Novom Sadu, gde je završila osnovno i srednje obrazovanje. Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, smer Diplomirani hemičar-kontrola kvaliteta i upravljanje životnom sredinom upisala je 2007. godine. Aktivnosti i obaveze predviđene studijskim programom završila je u roku nakon kojih je upisala master studije Kontrole kvaliteta i upravljanje životnom sredinom na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, koje je uspešno završila 2012. godine. Iste godine upisala je Doktorske akademske studije životne sredine na istom fakultetu, gde trenutno radi kao istraživač-saradnik, angažovana na projektima Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije pod nazivom „Unapređenje tehnologija remedijacije sedimenta u cilju zaštite voda“ (TR37004) i „Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj metoda za procenu rizika zagađenih lokaliteta“ (ИИИ 43005). Autor je i koautor 36 saopštenja od međunarodnog i nacionalnog značaja. Član je Srpskog hemijskog društva. Bavi se ispitivanjem modifikovanog bentonita kao katalizatora u Fenton i foto-Fenton procesima uklanjanja tekstilne reaktivne boje, kao i primene solarnog zračenja u cilju unapređenja fotokatalitičkih performansi procesa.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:
RBR

Identifikacioni broj:
IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija
TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal
TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija
VR

Autor: msc Gordana Pucar Milidrag
AU

Mentor: dr Milena Bečelić Tomin, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu
MN

Naslov rada: Primena modifikovanog bentonita kao katalizatora u Fenton i foto-Fenton procesu
uklanjanja tekstilne reaktivne boje
NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)
JP

Jezik izvoda: srpski/engleski
JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija
ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina
UGP

Godina: 2019.
GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
MA

Fizički opis rada: (6/121/268/23/60/-/-) (broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)
FO

Naučna oblast: Hemija
NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine
ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: Fenton proces, foto-Fenton proces, modifikovana glina kao katalizator, parabolični koncentrišući reaktor, Reactive Red 120
PO

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF-a u Novom Sadu
ČU

Važna napomena:
VN

Izvod: Cilj ovog rada bio je ispitivanje mogućnosti primene modifikovanog bentonita kao katalizatora (ferioksalat i Al, Fe-bentonit katalizatori) u Fenton i foto-Fenton procesu uklanjanja tekstilne reaktivne boje Reactive Red 120. Do sada su objavljene studije primene heterogenog Fenton procesa sa različitim koncentracijama gvožđa u katalizatorima i sa kompleksom ferioksalata, međutim, njihovo poređenje u smislu efikasnosti obezbojavanja nije istraženo, što je bio jedan od fokusa istraživanja u ovom radu. Osim toga, potencijal sunčeve energije predstavlja 16,7% od ukupno iskoristivog potencijala obnovljivih izvora energije u Srbiji, dok je prosečno sunčevo zračenje u Srbiji oko 40% više od evropskog proseka, čineći ga vrlo zanimljivim za primenu u ovom tipu tretmana. U cilju što boljeg iskorišćenja sunčevog zračenja i unapređenja fotokatalitičkih performansi procesa primenjen je parabolični koncentrišući reaktor, koji je za ovu vrstu procesa prvi put upotrebljavan. Proučavano je u kojoj meri je solarna fotokataliza značajan segment tehnike za tretman otpadnih voda tokom degradacije perzistentnih jedinjenja, kao što je organska azo boja. Takođe, utvrđen je i potencijal fotolize vodonik-peroksida za obezbojavanjem sintetičkog rastvora date boje. Prva faza imala je za cilj sintezu materijala primenom različitih metoda pripreme i konstrukciju solarnog paraboličnog reaktora, koji će se koristiti u Fenton i foto-Fenton procesima degradacije boje Reactive Red 120. Druga faza je podrazumevala karakterizaciju novosintetisanih materijala i optimizaciju procesa fotokatalize primenom Fenton i foto-Fenton procesa i određivanje postignutih efikasnosti primenjenih procesa. Takođe, vršeno je određivanje stepena mineralizacije i identifikacija degradacionih produkata nakon procesa degradacije tekstilne boje Reactive Red 120, kao i primena foto-Fenton procesa na realnom efluentu. Na osnovu dobijenih rezultata tokom primene Fenton procesa i korišćenjem oba tipa katalizatora u periodima niskog i visokog intenziteta zračenja, sa aspekta postizanja visoke efikasnosti obezbojavanja i najmanjeg izluživanja gvožđa, može se zaključiti da je Fenton proces najefikasniji na pH vrednosti 3. AlFeB je pokazao veću reaktivnost čak i pri manje upotrebljenim dozama od 0,05 g u odnosu na CuOFeB (0,2 g), kao i mogućnost manje upotrebe vodonik-peroksida od 2,5 mM, za postizanje visoke efikasnosti obezbojavanja i postignut visok stepen mineralizacije. Viši intenzitet sunčevog zračenja omogućava odvijanje reakcije obezbojavanja na višim pH vrednostima primenom oba katalizatora tokom foto-Fenton procesa. Ovo je posebno izraženo kod CuOFeB tokom letnjeg perioda (pH 7), čak i pri nižim dozama katalizatora. Međutim, najveći udeo u procesu obezbojavanja pri upotrebi CuOFeB

katalizatora ima fotoliza vodonik-peroksida (80%). Suprotno ovim rezultatima, pri istim reakcionim uslovima, potrebna je veća količina AlFeB katalizatora (0,1 g) i niža pH vrednost reakcije, a efikasnost procesa značajno zavisi od početne koncentracije H₂O₂. Činjenica da se u pripremi katalizatora koristio bentonit kao prirodan, široko rasprostranjen i jeftin materijal i solarno zračenje kao obnovljiv i alternativni izvor fotona, gore navedene rezultate bi trebalo uzeti u obzir prilikom analize troškova efikasnosti primenjenog procesa. Takođe, primena unapređenih procesa oksidacije se razmatra kao predlog za najbolju dostupnu tehniku kada je u pitanju tretman otpadne vode tekstilne industrije, dok se kao dodatne nove tehnike uzimaju u obzir foto-oksidacije i ispitivanje mogućnosti njihove primene u prečišćavanju otpadne vode u tercijskom tretmanu na poluindustrijskim sistemima.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 12.05.2016.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije: (Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovan profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Milena Bečelić Tomin, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentor

Član: dr Snežana Maletić, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Miljana Prica, vanredni profesor fakulteta Tehničkih nauka u Novom Sadu, član

Član: dr Đurđa Kerkez, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND MATHEMATICS
KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: Textual material, printed

TR

Contents code: thesis

CC

Author: Gordana Pucar Milidrag, Msc

AU

Mentor: dr Milena Bečelić Tomin, Full Professor

MN

Title: Application of modified bentonite as catalyst in Fenton and photo-Fenton removal process of textile reactive dye

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Republic of Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2019.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (6/121/268/23/60/-/-)
(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)
PD

Scientific field: Chemistry
SF

Scientific discipline: Environment protection
SD

Subject/Key words: Fenton process, photo-Fenton process, modified clay catalyst, parabolic concentrator, Reactive Red 120
SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection (library),
21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
HD

Note:
N

Abstract: The aim of this study was to investigate the decolorization efficiency of Reactive Red 120 (RR120) synthetic solution using ferrioxalate (CuOFeB) and Al, Fe-bentonite (AlFeB) catalysts in Fenton and photo-Fenton process. So far, studies of the application of a solar-assisted heterogeneous Fenton process with various Fe loaded catalysts and with ferrioxalate complex have been published, but according to the author's knowledge, their comparison in terms of efficacy of decolorization has not been performed, which was one of the focus of research in this paper. In addition, the potential of solar energy represents 16.7% of the total utilized potential of renewable energy sources in Serbia, while the average solar radiation in Serbia is about 40% higher than the European average, making it very interesting for application in this type of treatment. In order to optimize the use of solar radiation and to improve the photocatalytic performance of the process, parabolic concentrating reactor was used for the first time. As a significant segment of the wastewater treatment technique during the degradation of persistent compounds, such as organic azo dye, solar photocatalysis was studied. Also, the potential of photolysis of hydrogen peroxide for decolorization of the synthetic dye solution was determined. Aim of the first phase of the study was synthesizing materials by using different methods of preparation, and construction of a solar parabolic reactor, which will be used in Fenton and photo-Fenton dye degradation processes. The second phase involved the characterization of newly synthesized materials and the optimization of the photocatalytic process by applying Fenton and photo-Fenton processes, as well as the determination of achieved efficiency of the applied processes. Also, the degree of mineralization and the identification of degradation products after applied processes were determined. Application of the photo-Fenton process on a real effluent was conducted as well. Based on the obtained results during Fenton process and using both types of catalysts in periods of low and high intensity of radiation, from the aspect of achieving high efficiency of decolorization and smallest iron leaching, it can be concluded that the Fenton process is most effective at pH 3. AlFeB showed greater reactivity even at less used doses of 0.05 g, compared to CuOFeB (0.2 g), and the possibility of using less hydrogen peroxide (2.5 mM), achieving high efficiency and a high degree of mineralization. Higher intensity of solar radiation allows the reaction to be carried out at higher pH values when using both catalysts during the photo-Fenton process. This is particularly pronounced

in CuOFeB during the summer period (pH 7), even at lower doses of the catalyst. However, the largest part in the decolorization process using the CuOFeB catalyst has a photolysis of hydrogen peroxide (80%). Contrary to these results, under the same reaction conditions, a higher doses of AlFeB catalyst (0.1 g) is needed at lower pH value of the reaction, and the process efficiency is significantly dependent on the initial concentration of H₂O₂. The fact that in the preparation of the catalysts bentonite as a natural, abundant, inexpensive material was used and solar radiation as a renewable and alternative source of photons, the above results should be taken into account in the cost-effectiveness analysis of the applied process. Also, the application of advanced oxidation processes is considered as a proposal for the best available technique when it comes to the treatment of wastewater from the textile industry, while as additional new techniques, photooxidation is considered as a candidate and the possibility of their application in the treatment of wastewater in tertiary treatment on semi-industrial systems.

A

Accepted by the Scientific Board on: 12.05.2016.

ASB

Defended:

DE

Thesis defend board: (Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: Dr. Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr. Milena Bečelić Tomin, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad, mentor

Member: Dr. Snežana Maletić, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr. Miljana Prica, Associate Professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

Member: Dr. Đurđa Kerkez, Assistant professor, Faculty of Sciences, Novi Sad